

Premium synthetic lubricants**Publication number:** JP2002524610T**Publication date:** 2002-08-06**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C10M169/04; C10G45/60; C10G65/04; C10G67/04;
C10M105/04; C10N20/00; C10N30/00; C10N30/02;
C10N30/04; C10N30/06; C10N30/10; C10N30/12;
C10N30/18; C10N40/00; C10N40/04; C10N40/08;
C10N40/12; C10N40/25; C10N70/00; C10M169/00;
C10G45/58; C10G65/00; C10G67/00; C10M105/00;
(IPC1-7): C10M169/04; C10M105/04; C10N20/00;
C10N30/00; C10N30/02; C10N30/04; C10N30/06;
C10N30/10; C10N30/12; C10N30/18; C10N40/00;
C10N40/04; C10N40/08; C10N40/12; C10N40/25;
C10N70/00

- european: C10G45/60; C10G65/04D; C10G67/04

Application number: JP20000568935T 19990827**Priority number(s):** US19980148382 19980904; WO1999US19534
19990827**Also published as:**

 WO0014187 (A3)
 WO0014187 (A2)
 EP1114131 (A3)
 EP1114131 (A2)
 US6475960 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2002524610T

Abstract of corresponding document: **US6475960**

Premium synthetic lubricants comprise a synthetic isoparaffinic hydrocarbon base stock and an effective amount of at least one, and typically a plurality of lubricant additives such as a detergent, dispersant, antioxidant, antiwear additive, pour point depressant, VI improver and the like. The base stock is derived from a waxy, paraffinic, Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbon feed fraction having an initial boiling point in the range of about 650-750 DEG F. and continuously boiling up to at least 1050 DEG F., by a process which comprises hydroisomerizing the feed and dewaxing the isomerate. The waxy feed has a T90-T10 temperature difference of at least 350 DEG F. and is preferably hydroisomerized without any pretreatment, other than optional fractionation. The lubricant may also contain hydrocarbonaceous and synthetic base stock material. Lubricants, such as fully formulated multigrade automotive crankcase and transmission oils formed by adding a suitable additive package to the isoparaffinic base stock have exhibited performance superior to similar fully formulated oils based on both PAO and conventional, petroleum derived base stocks.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lubricating oil containing the isoparaffin system base oil originating in the nature paraffin series Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbons of a wax, and at least one lubricating oil additive of an effective dose.

[Claim 2] The lubricating oil according to claim 1 characterized by said base oil containing at least 95% of the weight of non-ring type isoparaffins.

[Claim 3] At least one additive is a lubricating oil according to claim 2 characterized by being chosen from the group which consists of detergent, a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, a pour point depressant, a viscosity index improver, a friction regulator, a demulsifier, a defoaming agent, a corrosion inhibitor, a seal swelling regulator, and its mixture.

[Claim 4] The lubricating oil according to claim 3 characterized by containing detergent, a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, and a viscosity index improver.

[Claim 5] The lubricating oil of claim 4 characterized by being chosen from the group which consists of multi-grade internal combustion engine crankcase oil, transmission oil, turbine oil, and hydraulic oil.

[Claim 6] Furthermore, the lubricating oil according to claim 5 characterized by containing a pour point depressant and a demulsifier.

[Claim 7] The lubricating oil according to claim 2 characterized by containing the base oil of at least one others which are chosen from the group which consists of the base oil of said Fischer-Tropsch origin, (i) hydrocarbon system base oil and (ii) composition base oil, and its mixture.

[Claim 8] The lubricating oil according to claim 7 characterized by said at least 20% of the weight of base oil containing the base oil of said Fischer-Tropsch origin.

[Claim 9] The lubricating oil according to claim 7 characterized by said at least 40% of the weight of base oil containing the base oil of said Fischer-Tropsch origin.

[Claim 10] The lubricating oil according to claim 7 characterized by said at least 60% of the weight of base oil containing the base oil of said Fischer-Tropsch origin.

[Claim 11] The lubricating oil characterized by containing the non-ring type isoparaffins in which it is a lubricating oil containing the isoparaffin system base oil and at least one lubricating oil additive of an effective dose originating in nature paraffin series Fischer of wax-Tropsch hydrocarbons, the side chain in which said base oil has two or more carbon is under one half, and the carbon number contained in a side chain has the molecular structure which is less than 25% of the number of total carbon at least 95% of the weight.

[Claim 12] The lubricating oil according to claim 11 which one half contains at least one side chain at least, and is characterized by the one half being [of said isoparaffin molecule] a methyl group at least.

[Claim 13] The lubricating oil according to claim 12 which one half is an ethyl group at least, and is characterized by the thing of side chains other than the methyl group of the remainder of said isoparaffin molecule for which less than 25% of the whole side chain contains three or more carbon atoms.

[Claim 14] The lubricating oil according to claim 13 characterized by at least 75% of side chains other than the methyl group on the isoparaffin molecule of said isoparaffin base oil being ethyl groups.

[Claim 15] The lubricating oil according to claim 14 to which the total of the side-chain carbon atom on said isoparaffin base oil molecule is characterized by being said 10 - 15% of isoparaffin molecule content total carbon atomic number.

[Claim 16] The lubricating oil according to claim 11 characterized by containing said Fischer-Tropsch origin isoparaffin system base oil mixed with at least one base oil chosen from the group which said base oil becomes from (i) hydrocarbon system base oil and (ii) composition base oil.

[Claim 17] The lubricating oil according to claim 15 characterized by containing said Fischer-Tropsch origin isoparaffin system base oil mixed with at least one base oil chosen from the group which said base oil becomes from (i) hydrocarbon system base oil and (ii) composition base oil.

[Claim 18] The lubricating oil which is a lubricating oil containing the isoparaffin system base oil of the nature paraffin hydrocarbon raw material origin of a wax, and at least one lubricating oil additive of an effective dose, and is characterized by being manufactured by the approach said base oil contains hydrogen isomerization of said nature raw material of a wax, and a delow stroke.

[Claim 19] (i) initial boiling point said approach 650-750oF, The process in which a terminal point forms the hydrogen isomerization object which carries out hydrogen isomerization of said nature paraffin series Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbon raw material of a wax whose T90-T10 temperature distributions are 350oF(s) at least by 1050oF(s) at least, and has the initial boiling point in said 650-750oF range, (ii) The process at which said initial boiling point carries out the delow of the hydrogen isomerization object of 650 to 750 or more oFs, drops the pour point, and generates the delow object of 650 to 750 or more oFs of initial boiling points, (iii) It is the lubricating oil according to claim 18 characterized by distilling fractionally the delow object of 650 to 750 or more oFs of said initial boiling points, and at least one of them containing the process which generates the fraction from which two or more viscosity containing said base oil differs.

[Claim 20] The lubricating oil according to claim 19 characterized by containing the normal paraffin which said nature raw material of a wax used by said approach is brought into the boiling range, and boils continuously, and an end point exceeds 1050oF(s), and exceeds 95 % of the weight.

[Claim 21] The lubricating oil according to claim 20 characterized by containing making it react under the existence of a hydrogen isomerization catalyst said whose hydrogen isomerization has both hydrogen, a hydrogen isomerization function, and hydrogenation / dehydrogenation function for said nature raw material of a wax, and said hydrogen isomerization catalyst containing a catalyst metal component and an acid metallic-oxide component.

[Claim 22] The lubricating oil according to claim 21 to which said nature raw material of a wax used by said approach is characterized by containing the nitride of less than 1 wppm, the sulfur of less than 1 wppm, and the oxygen of less than 1000 wppms in the form of an oxygenation object.

[Claim 23] said catalyst used for said hydrogen isomerization -- the -- a VIII group's non-precious metal catalyst metal component, and arbitration -- the [one or more] -- in order to reduce a VIB group metallic-oxide co-catalyst and hydrocracking -- the [one or more] -- the lubricating oil according to claim 22 characterized by containing IB group metal and said acid metallic-oxide component containing non-fixed form silica alumina.

[Claim 24] The lubricating oil according to claim 18 characterized by said base oil containing said Fischer-Tropsch origin isoparaffin system base oil mixed with at least one of (i) hydrocarbon system base oil and the (ii) composition base oil.

[Claim 25] The lubricating oil according to claim 19 characterized by said base oil containing said Fischer-Tropsch origin isoparaffin system base oil mixed with at least one of (i) hydrocarbon system base oil and the (ii) composition base oil.

[Claim 26] The lubricating oil according to claim 23 characterized by said base oil containing said Fischer-Tropsch origin isoparaffin system base oil mixed with at least one of (i) hydrocarbon system base oil and the (ii) composition base oil.

[Claim 27] It is the lubricating oil manufacture approach including adding at least one lubricating oil additive of an effective dose to the isoparaffin system base oil containing at least 95% of the weight of a non-ring type isoparaffin molecule. Said base oil has (i) initial boiling point in the range of 650-750oF, and it boils continuously to the terminal point of 1050oF(s) at least. Under a reaction condition effective in forming the nature paraffin series raw material of a wax whose T90-T10 temperature gradients are 350oF(s) at least, The process to which H₂ and CO are made to react under existence of the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition catalyst and in a slurry, Said slurry contains a gas bubble and said synthetic catalyst in slurry liquid here. This slurry liquid is a liquid under said reaction condition, and contains the hydrocarbon product of said reaction. The process which contains said nature raw material fraction of a wax, carries out hydrogen isomerization of the nature raw material of the (ii) aforementioned wax, and generates the hydrogen isomerization object whose initial boiling point is 650-750oF, The process at which said initial boiling point carries out the delow of the hydrogen isomerization object of 650 to 750 or more oFs, the pour point is reduced, and the initial boiling point generates the delow object of 650 to 750 or more oFs, (iii) (iv) The fraction from which said initial boiling point distills fractionally the delow object of 650 to 750 or more oFs, and two or more viscosity differs is generated. The lubricating oil manufacture approach characterized

by being manufactured by the approach containing the process which collects said fractions and uses at least one of said the fractions as said isoparaffin system base oil.

[Claim 28] Furthermore, the lubricating oil manufacture approach containing adding at least one of (i) hydrocarbon system base oil and the (ii) composition base oil to said isoparaffin system base oil according to claim 27.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the lubricating oil which uses as the base the high-class synthetic-lubricating-oil base oil obtained from the nature Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbons of a wax, its manufacturing method, and an application. This invention relates to the lubricating oil of the full combination containing mixture with the synthetic-lubricating-oil base oil obtained by carrying out the delow of the lubricating oil additive of an effective dose, and the hydrogen isomerization object obtained by carrying out hydrogen isomerization of the nature Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbons of a wax, and dropping the pour point in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In the design of a current automobile engine, there is an inclination which needs the crank case and transmission lubricating oil of high quality which have the low pour point as a hyperviscous characteristic. In addition to the base oil with the boiling point of the lubricating oil range which is the oil of lubricating oil class, such a lubricating oil is usually manufactured in the form of an additive package in the additive of an effective dose. By the approach of manufacturing lubricating oil base oil from the raw material of the petroleum origin, the solvent delow or contact delow of this hydrogen processing raffinate for hydrogen processing of this raffinate for clearance of the solvent extraction of the lubricating oil fraction for usually removing the ordinary pressure of a crude oil and/or vacuum distillation (and often deasphalting of a heavy fraction), and an aromatic series unsaturated compound, and obtaining a raffinate, a hetero atom compound, and an aromatic compound and the pour point drop of oil is performed. There are some synthetic lubricating oils which are using the polymerization product of the Pori alpha olefins (PAO) as the base. These lubricating oils are expensive and a seal may be shrunk again. In the situation that the better lubricating oil is called for, the Fischer-Tropsch wax compounded from the reaction of H₂ and CO recently is capturing the spotlight.

[0003]

The Fischer-Tropsch wax is vocabulary used for expressing the nature hydrocarbons of a wax contact the synthesis gas raw material containing the mixture of H₂ and CO for the Fischer-Tropsch catalyst, and H₂ and CO are made to react to under conditions effective in hydrocarbons formation, and which are manufactured according to the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process. The nature fraction of a wax used for preparing lubricating oil base oil usually has the initial boiling point in the range of about 650 to 750 oF. Although the process for converting nature Fischer of wax-Tropsch hydrocarbons into U.S. Pat. No. 4,943,672 to a hyperviscous characteristic (VI) and lubricating oil base oil with the low pour point is indicated, in this process, hydrogen processing, hydrogen isomerization, and a solvent delow are performed one by one. In order to carry out partial inversion to a desirable operation gestalt except for the (i) impurity, perform severe hydrogen processing of a wax. (ii) Carry out hydrogen isomerization of the wax of which hydrogen processing was done with the catalyst which supported noble metals to alumina fluoride. (iii) (iv) hydrogen isomerization object which carries out hydrogen purification of this hydrogen isomerization object is distillled fractionally, and lubricating oil fractions are collected -- and (v) -- the solvent delow of this lubricating oil fraction is carried out, and sequential content of each process of manufacturing base oil is carried out. In EP 0668342A1, hydrogenate the Fischer-Tropsch wax or a waxy raffinate, or hydrogen processing is carried out. the [Europe patent] -- Hydrogen isomerization is carried out and the manufacture approach of the lubricating oil base oil which carries out a delow is proposed. On the other hand, then, by

EP 0776959A2 The approach carry out hydrogen inversion of the Fischer-Tropsch hydrocarbons with a narrow boiling range, distill a hydrogen inversion distillate fractionally into a heavy fraction and a light fraction, subsequently carry out the delow of this heavy fraction, and a viscosity index generates the lubricating oil base oil of at least 150 is described.

[0004]

Outline of invention This invention relates to the lubricating oil of the full combination containing the mixture of the lubricating oil additive of an effective dose, and the lubricating oil base oil of the nature Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbons origin of a wax. Lubricating oil additive differs according to a desired end use. Therefore, it is added by base oil and depends on the application of a request of the lubricating oil for the property and amount of the additive blended or mixed. However, perfect compounded lubricating oil, such as motor oil, a transmission oil, turbine oil, and fluid, usually contains at least one additive chosen from the group which consists of detergent and/or a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, viscosity index (VI) improvers, and those mixture. Such base oil is manufactured by the approach containing carrying out hydrogen isomerization and the delow of the Fischer-Tropsch hydrocarbons (the nature hydrocarbons of a wax with the desirable boiling point higher than the lubricating oil range being contained) which have the boiling point in the lubricating oil range whose quality of a wax is very paraffin-like. (i) initial boiling point of base oil useful when carrying out this invention is the range of 650-750oF. The process in which hydrogen isomerization of the nature Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbons of a wax (it is henceforth called "the nature raw material of a wax") whose terminal points are 1050oF(s) at least is carried out, and the initial boiling point forms the hydrogen isomerization object of said range of boiling point 650-750oF, (ii) The hydrogen isomerization object of 650 to 750 or more oFs of this boiling point is pulled down for the pour point of delow *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. The process which forms the delow object of 650 to 750 or more oFs of boiling points, and (iii) the delow object of 650 to 750 or more oFs of this boiling point are distilled fractionally, and it is manufactured according to the process which forms two or more fractions from which viscosity differs as base oil. It has a hyperviscous characteristic and the low pour point, and it is high-class synthetic-lubricating-oil base oil of an isoparaffin system, less than 25% of a total carbon atom exists in a side chain, and these base oil contains the non-ring type isoparaffins whose thing which has two or more carbon atoms among side chains is below one half of the whole side chain at least 95% of the weight. Intrinsically, a hetero atom compound content is zero and the oils with which the thing containing the base oil and the PAO oil of this invention originates in petroleum or slack wax differ in it in that non-ring type isoparaffins are contained intrinsically. However, most side chains of the isoparaffin which constitutes the base oil of this invention to containing the star type molecule in which PAO base oil has a long side chain intrinsically are methyl groups. This is stated to the following in detail. Both the perfect compounded lubricating oil obtained using the base oil of this invention and these shows the property superior to the base oil of PAO and the conventional straight-mineral-oil origin, and the compounded lubricating oil corresponding to this. Furthermore, although it is advantageous to use only the base oil of the nature Fischer of wax-Tropsch hydrocarbon origin to a specific lubricating oil in many cases, in the case of others, the base oil of the addition beyond one or it may be added to the base oil of one or the Fischer-Tropsch origin beyond it, and mixing or a blend may be performed. the base oil of such an addition -- the base oil of (i) hydrocarbon system, (ii) composition base oil, and its mixture -- since - it can choose from the becoming group. As a typical example, the base oil originating in (a) straight mineral oil, (b) straight-mineral-oil slack wax hydrogen isomerization object, (c) PAO, and its mixture is raised. The lubricating oil which used the Fischer-Tropsch base oil and these base oil of this invention as the base Since they are excelled [unlike the lubricating oil made from other base oil] in many cases, at least 20 -- there being few the extent as compared with the case of an activity of only the base oil of the Fischer-Tropsch origin in many cases, even if it mixes at least 40, and the more desirable base oil of at least 60% of the weight of the Fischer-Tropsch origin and other base oil preferably, but Probably, what many properties which were still excellent are probably shown for will be clear to the man of a site.

[0005]

The nature raw material of a wax used for generating this Fischer-Tropsch base oil is very paraffin-like [it is desirable and / in the quality of a wax], and contains the Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbons with high purity (called the Fischer-Tropsch wax) which the initial boiling point is 650-750oF, and are preferably distilled continuously to the terminal point of 1050 or more (1050oF+) oFs at least 1050 oFs. It is desirable that these hydrocarbons have T90-T10 temperature distribution of 350oF(s) at least. These temperature distribution express the temperature gradient between the 90-% of the weight boiling point of the nature raw material of a wax, and the 10-% of the weight boiling point with oF, and the quality of a wax means that the

matter solidified on a room temperature and the standard conditions of ordinary pressure is included. Hydrogen isomerization is performed by making the nature raw material of a wax, and hydrogen react under existence of a suitable hydrogen isomerization catalyst (and dual function catalyst containing at least one catalyst metal which gives hydrogenation / dehydrogenation function preferably to a catalyst, and the acid metallic-oxide component which gives an acid hydrogen isomerization function to a catalyst). desirable -- this hydrogen isomerization catalyst -- the -- the [a VIB group metal component and] -- the catalyst metal component and non-fixed form alumina silica component containing a VIII **** noble-metals component are contained. although the delow of the hydrogen isomerization object is carried out and the pour point of an oil is reduced -- this delow -- a catalyst -- or it is performed by the solvent, and these [both] are the known delow approaches, and may perform a catalyst delow into a catalyst delow using any of a useful well-known gestalt alternative catalyst. The matter of 650 to 750 or more oFs is converted more into the hydrocarbons of a low-boiling point (650 to 750 or less oFs) for the boiling point by both delows [catalyst / hydrogen isomerization and]. It is desirable to use a slurry Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process for compounding the nature raw material of a wax in carrying out this invention, and in order to obtain the high alpha for manufacturing paraffin with more desirable high molecular weight especially, what uses the Fischer-Tropsch catalyst containing a catalyst cobalt component is desirable. These processes are also well-known to this contractor.

[0006]

As for the nature raw material of a wax, it is desirable to contain all the fractions of 650 to 750 or more oFs of boiling points generated by the hydrocarbon composition process, strictly, cutpoint is the temperature between 650 measured by the man of a site, and 750oF(s), and a terminal point exceeds 1050oF(s) preferably and it is decided with the catalyst and process variable which are used for said composition. Containing the paraffin hydrocarbon which the nature raw material of a wax exceeds 90% again, usually exceeds 95%, and exceeds 98 % of the weight preferably, the most is normal paraffin. In this, the sulfur and the nitride of a negligible quantity (for example, less than 1 wppm) contain, and the oxygen of less than 500 wppms contains in the form of an oxygenation object still more preferably 1000 wppms preferably 2000 wppm. With these properties, the catalyst which has a catalyst cobalt component is used for the nature raw material of a wax useful in the process of this invention, and it is manufactured according to the slurry Fischer-Tropsch process.

[0007]

In contrast with the process currently indicated by U.S. Pat. No. 4,943,672 described above, this nature raw material of a wax does not have to carry out hydrogen processing in advance of hydrogen isomerization, and this is a desirable operation gestalt in operation of the process of this invention. the thing without the need for the hydrogen processing for the Fischer-Tropsch wax uses the comparatively pure nature raw material of a wax -- in addition, it is because it is used with the hydrogen isomerization catalyst which has resistance in inactivation by the oxygenation object which may exist in a raw material further, and catalyst poison preferably. This is stated to the following in detail. After carrying out hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax, a hydrogen isomerization object is usually sent to a fractional distillation machine, removes the fraction of 650 to 750 or less oFs of boiling points, and generates the delow object which carries out the delow of the hydrogen isomerization object of the 650 to 750 or more oFs of the remaining boiling points, reduces the pour point, and contains desired lubricating oil base oil. However, by request, the delow of all the hydrogen isomerization objects may be carried out. When using a catalyst delow, the matter part of 650 to 750 or more oFs of this boiling point converted into the low-boiling point object is removed namely, separated from the lubricating oil base oil of 650 to 750 or more oFs of boiling points by fractional distillation, and the delow object of 650 to 750 or more oFs of boiling points is distilled fractionally, and is divided into two or more fractions which are base oil of this invention and from which viscosity differs. When the matter of 650 to 750 or less oFs of boiling points is not similarly removed from a hydrogen isomerization object in advance of a delow, it dissociates through fractional distillation of a delow object, and these is collected in base oil.

[0008]

Detailed description The presentation of the base oil of the Fischer-Tropsch origin generated by the process of this invention differs from conventional petroleum, slack wax, or the thing obtained from PAO. The base oil of this invention contains the non-cyclic hydrocarbon of the paraffin series saturated altogether intrinsically (99 % of the weight or more). Sulfur, nitrogen, and metals exist in the amount of less than 1 wppm, and they are undetectable in an X-ray or an Antek nitrogen trial. Although very little saturation and a partial saturation cyclic compound may exist, in the analytical method known now since concentration is

very low, these cannot be identified in base oil. Although the base oil of this invention is the mixture with various molecular weight of hydrocarbons, a moiety is a methyl group, even if the residual normal paraffin content after hydrogen isomerization and a delow becomes less than 1 % of the weight more preferably less than 5% of the weight, at least 50% of oil-content child has at least one side chain and there are little they. the remaining side chain -- at least -- a moiety -- more preferably, at least 75% is an ethyl group, and it has three or more carbon atoms less than 15% of preferably less than 25% among side-chain totals. the total of the carbon atom in a side chain -- usually -- less than 25% of a hydrocarbon molecule content total carbon atomic number -- desirable -- less than 20% -- more -- desirable -- 15% or less (for example, 10 - 15%) -- it is . A PAO oil is the resultant of alpha olefin and usual 1-decene **, and contains molecule mixture. However, a comparatively long frame and the molecule of the base oil of this invention containing a short side chain of more nearly linear structure are tridecanes described in explanation of the textbook style with classic PAO as a stellate molecule and three Deccan molecules especially combined by one point of a center by contrast. A PAO molecule has a side chain with long die length with few numbers rather than the hydrocarbon molecule which constitutes the base oil of this invention. Therefore, the molecule configuration of the base oil of this invention contains the isoparaffins whose thing which has the comparatively linear molecular structure and has two or more carbon atoms in a side chain is under one half of the whole side chain and whose carbon atom in a side chain is less than 25% of a total carbon atomic number at least 95% of the weight.

[0009]

As stated above, the lubricating oil containing grease and perfect compounded lubricating oil (it is henceforth called a "lubricating oil") To this base oil, at least one additive or the additive package which contains one or more additives more typically of an effective dose, ***** -- it is prepared by things and this additive is at least one detergent, a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, a pour point depressant, a viscosity index improver, a friction regulator, a demulsifier, a defoaming agent, a corrosion inhibitor, and a seal swelling regulator here. Among these, there are detergent, a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, and a viscosity index improver in an additive common to much compounded lubricating oil, and it is suitably chosen as it for what kind of application other things use an oil. It is well-known that the additive package containing one or more additives of an effective dose or such one or more additives is added to base oil, or is blended so that one or more specification relevant to the lubricating oil for an internal combustion engine crank case, an automatic transmission, a turbine or jet, hydraulic oil, etc. may be suited. Although such an additive package added to base oil or a base oil blend is put on the market from various manufacturers in order to produce the full mixing lubricating oil which fulfills engine-performance specification required for the activity made into various applications, i.e., the object, it is usually made the trade secret by the manufacturer what for various additives in an additive pack to be strictly. However, the chemical property of various additives is well-known to this contractor. For example, alkali-metal sulfonate and phenate are the detergent known well, and PIBSA (polyisobutylene succinic-acid anhydride) and PIBSAPAM (polyisobutylene succinic-anhydride amine) are the dispersants with which the thing of borate and the thing without that right were known well. In addition to this as a viscosity index improver and a pour point depressant, the copolymer of acrylic polymers, such as polymethacrylate and poly alkyl methacrylate, copolymers and an olefin copolymer, vinyl acetate, the copolymer of ethylene and dialkyl fumarate, and vinyl acetate and a well-known thing are raised. As an antifriction agent currently used most broadly, metal dialkyl dithiophosphate (a metal is zinc here), metal carver mates, and dithiocarbamate, such as ZDDP, are raised, and ethoxylation amine dialkyl dithiophosphate and dithio benzoate are raised as a thing of an ash-free mold. Glycol ester and ether amines are raised as a friction modifier. Benzotriazol is the corrosion inhibitor currently used broadly and silicone is the defoaming agents known well. There are hindered phenols and hindered aromatic amine, such as 2, 6-G tert-butyl-4-n-butylphenol, and a diphenylamine, in an anti-oxidant, and copper compounds, such as copper oleate and copper-PIBSA, are known well. What was enumerated here does not illustrate various additives used into a lubricating oil, and does not limit them at all. Therefore, although an additive package can contain the additive of various chemically different classes and often contains them, it cannot predict transcendently the engine performance of the base oil of this invention when using a specific additive or a specific additive package. These kinds of additives are well-known, and the example is given to U.S. Pat. No. 5,352,374, No. 5,631,212, No. 4,764,294, No. 5,531,911, and No. 5,512,189. Even if it carries out the said level activity of the same additive, the engine performance of the oil of the former [engine performance / the] and a PAO oil is the certification of the things itself of differing differing from the chemical property of the base oil of the former [chemical property / of the base oil of this invention]. Although it is advantageous to use only

the base oil which was obtained from nature Fischer of wax-Tropsch hydrocarbons in many cases for specific lubricating oils as indicated above, on the other hand, in the case of others, the base oil of the one or more Fischer-Tropsch origins and the base oil of one or more additions may be mixed and blended. The base oil of such an addition can be chosen from the group which consists of (i) hydrocarbon system base oil, (ii) composition base oil, and its mixture. The hydrocarbon system was obtained from conventional straight mineral oil, shale oil, tar, a liquefaction-of-coal object, and straight-mineral-oil origin slack wax, and it is mainly concerned with it, and it points out the base oil of a hydrocarbon system. On the other hand, PAO, a polyester system, and other synthetic material are contained in synthetic base oil. The lubricating oil which furthermore uses the Fischer-Tropsch base oil and these base oil of this invention as the base. Since it is excellent [unlike the lubricating oil generated from other base oil] in almost all cases at least 20 -- desirable -- at least 40 -- and more preferably the base oil of at least 60% of the weight of the Fischer-Tropsch origin there is few extent than the time of what was blended to other base oil using only the base oil of the Fischer-Tropsch origin -- an imitation -- moreover, probably, it will be clear to the man of a site that the property which was still excellent in many cases is shown. Therefore, in another operation gestalt, this invention relates to raising a lubricating oil or other lubricant by generating a lubricating oil from the base oil which contains the base oil of the Fischer-Tropsch origin in part at least. The quality of the lubricating oil which reduction in the level of an additive required for a certain engine-performance specification is made, or is manufactured on equivalent additive level can be raised by using the base oil obtained from the nature hydrocarbon raw material of a wax compounded with Fischer-Tropsch process according to operation of this invention according to an application.

[0010]

The inversion to the matter (low-boiling point matter, about 650 to 750 or less oFs of boiling points) of the boiling point lower than this range will become about 30 - 60 % of the weight more preferably 30 to 70% of the weight about 20 to 80% of the weight based on the one soot roux pass of the raw material passing through a reaction zone through hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax about the fraction of 650 to 750 or more oFs of boiling points. The nature raw material of a wax usually contains the matter of 650 to 750 or less oFs of boiling points in advance of hydrogen isomerization, and a part of this low-boiling point matter [at least] will be converted to the low-boiling point component. Hydrogenation of the olefins and oxygenation object which exist in a raw material is carried out during hydrogen isomerization. The temperature and the pressures in hydrogen isomerization equipment are usually 300-900oF (149-482 degrees C) and 300 - 2500psig, and are 550-750oF (288-400 degrees C) and 300 - 1200psig preferably, respectively. Hydrogen processing speed is the range of 500 - 5000 SCF/B, and is 2000 - 4000 SCF/B preferably. a hydrogen isomerization catalyst -- the [one or more] -- although a VIII group catalyst metal component is included, in order to give hydrogenation / dehydrogenation function, and an acid hydrocracking function to a catalyst for hydrogen isomerization of hydrocarbons, a non-precious metal catalyst metal component and an acid metallic-oxide component are contained preferably. this catalyst -- the [one or more] -- a VIB group's metallic-oxide co-catalyst -- you may contain -- the [moreover, / one or more] -- IB group metal may be contained as a hydrocracking inhibitor. In a desirable operation gestalt, a metal [activity / in catalyst] contains cobalt and molybdenum. In a more desirable operation gestalt, this catalyst also contains a copper component in order to decrease hydrocracking. as an acidic-oxide component or support -- the [of alumina, silica-alumina, and silica-alumina-phosphate, a titania a zirconia, vanadia, and others] -- various molecular sieving, such as X, Y, and a beta screen, is in II group, IV group, V group, or VI group oxide list. The group of the element which raised here is indicated in Sargent-Welch element periodic-table and copyright 1968. It is especially non-fixed form silica alumina, and it is desirable that the silica alumina contains for the acid metallic-oxide component and that the silica concentration inside support is less than 35 % of the weight preferably less than about 50% of the weight (as a thing to a surface silica). Especially a desirable acidic-oxide component contains the non-fixed form silica alumina whose silica content is 10 - 30 % of the weight. The component of additions, such as a silica, clay, and other matter, may be used as a binder. the surface area of a catalyst -- about 180-400m²/g -- desirable -- 230-350m²/g -- it is -- a pore space, bulk density, and horizontal crushing strength -- respectively -- 0.3 - 1.0 mL/g -- and they are 0.35-0.75 mL/g; 0.5 - 1.0 g/mL and 0.8-3.5kg/mm preferably. Especially a desirable hydrogen isomerization catalyst contains copper as cobalt, molybdenum, and an option with the non-fixed form silica alumina component containing about 20 - 30% of the weight of a silica. The method of preparation of such a catalyst is known well, and is documented. As an example which shows this type of the method of preparation and the application of a catalyst, although not necessarily limited to this, it can see, for example to U.S. Pat. No. 5,370,788 and No. 5,378,348. As mentioned above, as for a hydrogen isomerization catalyst, what

isoparaffin generation selectivity cannot change easily and has deactivation resistance is the most desirable. If a sulfur compound, a nitride, and an oxygenation object exist even if it is the level which exists in the nature raw material of a wax even if, it is found out that a useful hydrogen isomerization catalyst produces change of selectivity, and deactivates quickly. Although what supported the noble metals of platinum or others on halogenation aluminas, such as alumina etc. fluoride, as one of such the examples is raised, if the oxygenation object in the nature raw material of a wax exists, a fluorine will peel from this catalyst. When carrying out this invention, especially a desirable hydrogen isomerization catalyst contains the complex of cobalt, a molybdenum catalyst component, and a non-fixed form alumina silica component, a cobalt component is most preferably deposited on non-fixed form silica alumina, and calcining is carried out before adding a molybdenum component. that in which this catalyst contains 10 - 20% of the weight of MoO_3 , and 2 - 5% of the weight of CoO on a non-fixed form alumina silica support component -- it is -- here -- a silica component -- 10- of a support component -- it is 20 - 30 % of the weight preferably 30% of the weight. It turns out that this catalyst maintains good selectivity and has resistance to deactivation by the oxygenation object, the sulfur, and the nitride which exist in the nature raw material of a wax generated by Fischer-Tropsch process. The preparation approach of this catalyst is indicated by U.S. Pat. No. 5,756,420 and No. 5,750,819, and that disclosure is included here as reference. in order to decrease hydrocracking -- this catalyst -- the -- it is desirable to make IB group's metal component contain further. In order to carry out the delow of all the hydrogen isomerization objects generated by hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax or to carry out the delow only of the component of 650 to 750 or more oFs of boiling points, in advance of this delow, rough flushing or fractional distillation may remove the component whose boiling point of a low-boiling point is 650 to 750 or less oFs. This selection is performed by the man of a site. A low-boiling point component can be used for a fuel.

[0011]

A delow process can be performed using the solvent or contact delow process known well, and may carry out the delow of all the hydrogen isomerization objects according to how this is used when the matter of 650 to 750 or less oFs of existing boiling points is not separated from the high-boiling point matter in advance of a delow, or may carry out the delow of the fraction of 650 to 750 or more oFs of boiling points. In a solvent delow, a hydrogen isomerization object is contacted to the solvent of others, such as a cooling ketone and an acetone, MEK, and MIBK, is cooled further, the high pour point matter is settled as a nature solid-state of a wax, and it is separated from the solvent content lubricating oil fraction which is a raffinate. It usually cools by the scrape TOSAFISU chiller further, and this raffinate removes wax solid content further. Although low molecular-weight hydrocarbons, such as a propane, are used for a delow, a hydrogen isomerization object is mixed with liquid propane in that case, the part is evaporated at least, a hydrogen isomerization object is cooled further, and a wax is settled. Filtration, a membrane, or centrifugal separation separates a wax from a raffinate. A solvent is removed from a raffinate after that, a raffinate is distilled fractionally, and the base oil of this invention is manufactured. Although the catalyst delow is also known well, a hydrogen isomerization object is made to react with hydrogen in that case under conditions effective in lowering the pour point of a hydrogen isomerization object under existence of a suitable delow catalyst. In a contact delow, a part of hydrogen isomerization is made to convert to the matter of 650 to 750 or less oFs of boiling points of a low-boiling point, it is separated from the base oil fraction of 650 to 750 or more oFs of heavier boiling points, a base oil fraction is distilled fractionally, and two or more base oil is obtained. Separation of the low-boiling point matter distills fractionally the matter of 650 to 750 or more oFs of boiling points, and before it obtains desired base oil, it can be performed during fractional distillation.

[0012]

Although operation of this invention may use what kind of thing as long as it is the delow catalyst which is not limited to the activity of any specific delow catalysts, but can decrease the pour point of a hydrogen isomerization object, what can produce lubricating oil base oil from a hydrogen isomerization object in high yield moderately is desirable. As such things, although gestalt alternative molecular sieving (molecular sieve) is raised, if this uses it, making it cooperate with at least one catalyst metal component, the useful thing is shown in carrying out the delow of a petroleum fraction or the slack wax. There is SHIRIKO alumino phosphate known as ZSM-22 and SAPO which are also called a ferrierite, mordenite, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, theta one, or TON as these examples. the delow catalyst which showed the special effectiveness which was not expected in the process of this invention -- noble metals -- Pt and H-mordenite are compound-ized preferably. This delow stroke can be performed in immobilization, floating, or a slurry layer using a catalyst. the case where about 400 to 600 oF and a pressure are [500 - 900psig and H_2 processing speed of typical delow conditions] flow through reactors for temperature -- 1500 - 3500

SCF/B and LHSV -- 0.1-10 -- it is 0.2-2.0 preferably. Preferably, a delow is usually performed so that 40 or less % of the weight of the hydrogen isomerization object 30 or less % of the weight of whose initial boiling point is 650-750oF may be converted to the matter with the boiling point of under this initial boiling point. [0013]

the synthesis gas which contains the mixture of H₂ and CO in the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process -- a catalyst ---like -- hydrocarbons -- it is converted preferably at liquid hydrocarbon. although the range of the mole ratio to the carbon monoxide of hydrogen is broad to about 0.5-4 -- more -- typical -- about 0.7 to 2.75 range -- it is about 0.7 to 2.5 range preferably. The Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process is performed in the form of the slurry according [a catalyst] to the hydrocarbon slurry liquid of the fixed bed, the fluid bed, and a catalyst particle as known well. Although the theoretical mole ratio of the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition reaction is 2.0, it is the thing of this invention out of range for it to be [of using it except a theoretical ratio / many] reasonable, and to describe it as this contractor knows. In a slurry hydrocarbon composition process, the mole ratio of H₂ and CO is usually about 2.1/1. The synthesis gas containing the mixture of H₂ and CO is blown into the pars basilaris ossis occipitalis of a slurry, and is made to react in conditions effective in generating hydrocarbons (the part being a liquid under a reaction condition, and serving as said hydrocarbon slurry liquid) under existence of the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition catalyst of the shape of a particle in slurry liquid. Although means, such as simple filtration, separate from a catalyst particle as ****, the separation means of others, such as centrifugal separation, can also be used for synthetic hydrocarbon liquid. A steamy thing is also in synthetic hydrocarbons and it flows out of the upper part of a hydrocarbon composition reactor with unreacted synthesis gas and a gas resultant. These overhead hydrocarbon steams are usually used as a liquid by condensation, and are doubled with carbonization water liquid source ****. Therefore, the initial boiling point of **** is [whether the condensed hydrocarbon steam is added and] change ****. What kind of catalyst is used for slurry hydrocarbon composition process conditions, and they differ a little by whether such a product is a request. With a carbon numbers of five or more (up to carbon numbers 5-200) paraffin and the hydrocarbon with which with a carbon numbers of ten or more paraffin has a generality preferably are set in a slurry hydrocarbon composition process. The usual conditions effective in generating using the catalyst containing a support cobalt component Temperature, a pressure, and gas space velocity per hour, respectively For example, about 320 to 600 oF, 80-600psi and 100 - 40,000 V/hr/V -- it is -- this -- respectively -- CO of the shape of a gas per per-hour and catalyst volume, and the standard volume (0 degree C, 1atm) of H₂ mixture -- a table -- it is a thing the bottom. this hydrocarbon composition reaction completely has a water gas shift reaction in operation of this invention -- it is -- it is desirable to be carried out on the conditions which hardly happen, and it is more desirable that a water gas shift reaction does not occur during hydrocarbon composition. Moreover, in order to compound more more desirable amount hydrocarbons of macromolecules, it is also desirable to react under at least 0.85 and the conditions which attain the alpha of at least 0.92 more preferably [it is desirable and] than at least 0.9. This is attained in the slurry process which uses the catalyst containing a catalyst cobalt component. Probably, it turns out that, as for this contractor, alpha has pointed out the KAINE tick alpha of Shultz Florey. the catalyst of a suitable Fischer-Tropsch-syntheses mold -- the [for example, /, such as Fe, nickel, Co, Ru, and Re / one or more] -- although a VIII group's catalyst metal is contained, it is desirable that a catalyst contains a cobalt catalyst component in the process of this invention. In one operation gestalt, a catalyst contains what supported Co of an effective dose, and one or more Re, Ru, Re, nickel, Th, Zr, Hf(s), U, Mg and La(s) in catalyst to the suitable inorganic support ingredient and the thing which contains one or more fireproof metallic oxides preferably. Especially the desirable support of Co content catalyst contains a titania. A useful catalyst and its preparation approach are well-known, and the non-limiting example of instantiation-can be found out to U.S. Pat. No. 4,568,663, No. 4,663,305, No. 4,542,122, No. 4,621,072, and No. 5,545,674.

[0014]

As indicated in the term of an outline, the nature raw material of a wax used for the process of this invention It has the initial boiling point in 650-750oF which is the quality of a wax and is very paraffin-like. It boils continuously at least to the terminal point of 1050oF(s), and the terminal point preferably exceeding 1050oF (s) (1050 or more oFs). T90-T10 temperature distribution contain more preferably the Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbons with high purity (it may be called the Fischer-Tropsch wax) which are 350oF(s) at least. These temperature distribution are what expressed the temperature gradient during 90 % of the weight and the 10-% of the weight boiling point of the nature raw material of a wax with oF, and the quality of a wax means that the matter solidified on a room temperature and the standard conditions of ordinary pressure is included. Preferably, although they are 350oF(s) at least, temperature distributions are 400oF(s) at least,

are 450oF(s) at least and may be crossed to the range of 700 or more oFs from 350oF still more preferably. The nature raw material of a wax obtained from a slurry Fischer-Tropsch process using the catalyst containing the complex of a catalyst cobalt component and a titania component T10 and T90 temperature distribution shall reach 490oF(s) and 600oF(s). Being able to suppose that the matter of 1050 or more oFs exceeds 10 % of the weight, or the matter of 1050 or more oFs exceeds 15 % of the weight, each initial boiling point and terminal point are 500oF-1245oF and 350oF-1220oF here. Both these samples are crossed to all boiling ranges, and are boiled continuously. The low boiling point of 350oF(s) is added to carbonization water liquid source **** which obtained some overhead steamy condensation hydrocarbons from a reactor from the reactor, and is obtained. The initial boiling point is 650-750oF, and both these nature raw materials of a wax were continuously boiled to the terminal point of 1050 or more oFs, and were suitable for using it for the process of this invention in that T90-T10 temperature distribution exceed 350oF (s). Therefore, the hydrocarbons continuously boiled to the terminal point where both raw materials exceed 1050oF(s) with the initial boiling point of 650-750oF were contained. These nature raw materials of a wax have very high purity, and contain the sulfur and the nitride of a negligible quantity. Sulfur and a nitrogen content are less than 1 wppm, and the oxygenation object content measured as oxygen is [the aromatic compound of less than 500 wppms and olefins] less than 0.1 % of the weight less than 3% of the weight. Preferably, less than 500 wppms, since it is low, and since [1000 and / more desirable], the inactivation of a hydrogen isomerization catalyst has few oxygenation object contents.

[0015]

This invention will be understood further further based on the following example. In all these examples, T90-T10 temperature distribution exceeded 350oF.

[0016]

[Example]

Adpack which contains various additives in the following example A21 weight section is added to the base oil of 79 weight sections, or it is Adpack. B13 weight section was added to the base oil of 87 weight sections, and the full mixing lubricating oil was obtained. Adpack It is used in examples 2 and 3, and the lubricating oil using A is Adpack. The lubricating oil obtained using B was used in examples 6-9. Adpack A was that in which the ** contains the detergent, the antioxidant, the ZDDP antifriction agent, demulsifier, and defoaming agent of an effective dose further by consisting of a viscosity controlling agent and a PIBSA-Pulse Amplitude Modulation dispersant. Adpack B was a thing containing PIPSA-Pulse Amplitude Modulation and a PIPSA dispersant, an antiwear agent, detergent, an antioxidant, a friction regulator, a demulsifier, and a defoaming agent.

[0017]

Example 1 Supplied the synthesis gas containing what mixed H₂ and CO in the range of mole ratios 2.11-2.16 to the slurry Fischer-Tropsch reactor, H₂ and CO were made to react under existence of a titania support cobalt rhenium catalyst, and hydrocarbons were made to generate. Most of hydrocarbons was a liquid under this reaction condition. It reacted by 422-428oF and 287 - 289psig, and the gas raw material was introduced into the slurry with the linear velocity of 12 - 17.5 cm/sec. The alpha of a hydrocarbon composition reaction was larger than 0.9. The rough flash plate was presented with the paraffin series Fischer-Tropsch hydrocarbon product, separation recovery of the fraction of 700 or more oFs of boiling points was carried out, and it was used as a nature raw material of a wax of hydrogen isomerization. The rough flash plate was presented with the paraffin series Fischer-Tropsch hydrocarbon product, and separation recovery of the three different boiling point fractions was carried out. These are the fractions of (a) C₅-500oF, (b)500-700oF, and 700 oFs or more, and were used as a nature raw material of a wax of hydrogen isomerization.

[0018]

It is non-fixed form alumina silica support (the 13.7 % of the weight is a silica) at hydrogen and about 50% of invert ratio (that is, 50% of the nature raw material of a wax of 700 or more oFs of boiling points was converted into 700 or less oF of boiling points) about the nature raw material of a wax of 700 or more oFs of boiling points. The cobalt which the surface area of support is 270m²/g, and carried out impregnation for carrying out [0.43] a <30mm pore space, and being, It was made to react under existence of the catalyst which consists of nickel and molybdenum (3.6 % of the weight of CoO(s), 316.4 % of the weight of MoO(s), 0.66 % of the weight of NiO(s)), and the low-boiling point matter (fuel) was obtained. The conditions and yield of hydrogen isomerization are shown in a table 1 with the amount of the fraction of 650 or more oFs of boiling points obtained with 15/5 atmospheric distillation, and 650 or less oF of boiling points.

[0019]

The fraction of 650 or more oFs of boiling points collected from 15/5 distillation was further distilled fractionally under advanced reduced pressure after that, and 140-N wax **** was manufactured. The solvent delow of this 140-N wax **** is carried out after that, the nature hydrocarbons of a wax are removed, and it is [about] about the pour point of an oil. -It was made to descend to 18 degrees C (0oF), and the base oil of this invention was generated. Delow conditions are shown in a table 2. The corresponding desiccation wax content to the physical properties of this dewaxing oil, yield, and base oil is shown in a table 3.

[0020]

[A table 1]

水素異性化条件および収率	
沸点 7 0 0 °F 以上物質の転化率*、重量%	5 0
反応器温度、°F	7 0 2
空間速度 (v / v / h)	0 . 4 5
圧力、p s i g	1 0 0 0
水素処理速度、S C F / B	2 5 0 0
収率 (原料に対する重量%)	
C ₁ - C ₄	2 . 1 1
C ₅ - 3 2 0 °F	9 . 7 5
3 2 0 - 5 5 0 °F	1 7 . 9 2
5 5 0 - 7 0 0 °F	2 4 . 6 3
7 0 0 °F 以上	4 5 . 5 9
1 5 / 5 複合蒸留、重量%	
I B P - 6 5 0 °F	4 4 . 2 6
6 5 0 °F 以上	5 5 . 7 4

*沸点 7 0 0 °F 以上の物質の転化率 = [1 - (生成物中の沸点 7 0 0 °F 以上

物質の重量%) / (原料中の沸点 7 0 0 °F 以上物質の重量%)] × 1 0 0

[0021]

In order to generate the mixture of normal paraffins and isoparaffins for the nature raw material of a wax, it was made to react with hydrogen under existence of a dual function catalyst with isomerization and a hydrocracking function, hydrogen isomerization was carried out with about 50% of the weight of the raw material invert ratio, and the low-boiling point matter useful as a fuel was generated. That is, the boiling point converted [the boiling point] 50% of the weight of the nature raw material of a wax of 700 or more oFs to the hydrocarbons of 700 or less oFs. The hydrogen isomerization catalyst contained the cobalt, nickel, and molybdenum (3.6 % of the weight of CoO(s), 316.4 % of the weight of MoO(s), 0.66 % of the weight of NiO(s)) which carried out impregnation to non-fixed form alumina silica support (the pore space whose 13.7 % of the weight of the is a silica, and whose surface area is g< 30mm of 270m2/is equal to 0.43). The amount of 650 or more oFs of boiling points obtained with hydrogen isomerization conditions and yield, and 15/5 atmospheric distillation and 650 or less oF fraction of boiling points is shown in a table 1.

[0022]

The fraction of 650 or more oFs of boiling points is distilled fractionally under still more advanced reduced pressure, an oil with a viscosity of 140 Ns is generated, the solvent delow of it is carried out further, and it is [about] about the pour point. -It was made to descend to 18 degrees C (0oF), and the lubricating oil base oil of this invention was manufactured. The yield, the physical properties, and the corresponding desiccation wax content of base oil are shown in a table 3.

[0023]

[A table 2]

脱ロウ条件	
溶剤	MEK/MIBK (50/50)
溶剤／油比	2.4 : 1
フィルター温度、℃	-18
脱ロウ収率、LV%	79.8
乾燥ワックス含量	4.8

[0024]

[A table 3]

脱ロウ油（基油）物性	
40℃における動粘度、cSt	27.12
100℃における動粘度、cSt	5.51
粘度指数	145
流動点、℃	-19
Noack、重量%	8.6
-20℃におけるCCS粘度、cP	710
沸点700°F以上の水素異性化物に対する収率、LV%	49.3

[0025]

Example 2 Three SAE The deposit prevention engine performance was examined for 15W-40 perfect compounded oil by the panel caulking deposition test (Federal Test Method STD No.791b). Although each oil contained the same additive package (the above-mentioned Adpack A), lubricating oil base oil was various. The base oil of this invention was the hydrogen isomerization object which was prepared according to the example 1 and which carried out the solvent delow. These three oils were base oil (F-T) of the straight-mineral-oil base oil (S150N) of (i) former, (ii) composition Pori alpha olefin (PAO), and (iii) this invention. This test approach is used in order to investigate about the inclination which produces the deposit of corks, when the oil as a finished product contacts a surface of metal at a short-time elevated temperature comparatively. 1 hour covers an oil (300g) over 300,320, 338, and a 345-degree C plate mechanically, and this measures the deposit weight of the deposited corks. The engine performance of an oil is so good that there is little deposited weight. A result is shown in the following table 4. It turns out that the oil of the full combination which used the solvent delow base oil of this invention as the base from these results shows deposit tightness better than what used conventional base oil and PAO base oil as the base. Since the responses to a test differ, differing from the presentation of the base oil whose presentation of the base oil of this invention is other two is shown further.

[0026]

[A table 4]

パネルコーキング堆積テスト結果			
温度℃	コーキング堆積量、mg		
	S150N	PAO	F-T
300	25	26	28
320	35	69	45
338	101	135	98
345	140	237	101

[0027]

Example 3 They are a thin film oxygen incorporation test (TFOUT) and ASTM about the three same oils as having used it in the example 2. Test No.D 4742-88 estimated. This test puts a 1.5g oil into the stainless steel reactor into which an oxidation catalyst and water were put, it carries out the seal of the reactor, teaches the oxygen of 90psig(s), puts it into a 160-degree C oil bath, and is rotated by 100rpm. When this reactor is put into an oil bath and reduction in a pressure is observed from from, the time amount which passes [by] is called an oxidation induction period. This number directs the oxidation stability of an oil and it is shown that oxidation stability is so high that this time amount is long. Although this result is shown in a

table 5, it is shown that the oxidation stability of the lubricating oil containing the base oil of this invention is excellent compared with conventional base oil and PAO base oil.

[0028]

[A table 5]

T F O U T酸化テスト結果	
基油	酸化誘導時間、 分
S 1 5 0 N	4 5
P A O	1 0 5
F - T	1 0 7

[0029]

Example 4 Also in this experiment, the nature raw material of a wax was formed like examples 1-3 from the synthesis gas raw material containing the mixture (a mole ratio between 2.11-2.16) of H₂ and CO. The reaction was performed in the slurry containing the thing which made hydrocarbon slurry liquid distribute the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition catalyst particle which supported the air bubbles, the cobalt, and the rhenium of synthesis gas to the titania. This slurry liquid was a thing which is the product of a synthetic reaction and which contains the hydrocarbon which is a liquid in a reaction condition. Temperature 425oF, pressure 290psig, and gas supply linear velocity of the reaction condition were 12 - 18 m/sec. The alpha of a synthetic step exceeded 0.9. Boiling point distribution of the compound hydrocarbon is shown in a table 6. Like the above-mentioned case, fractional distillation recovered the fraction of 700 or more oFs of boiling points, and it considered as the nature raw material of a wax of this invention for hydrogen isomerization processes.

[0030]

[A table 6]

フィッシャートロプシュ反応器ワックス質原料の 沸点分布、重量%	
I B P - 5 0 0 ° F	1 . 0
5 0 0 - 7 0 0 ° F	2 8 . 1
7 0 0 ° F 以上	7 0 . 9
(1 0 5 0 ° F 以上)	(6 . 8)

[0031]

Example 5 Under existence of the dual function hydrogen isomerization catalyst which supported cobalt (CoO, 3.2 % of the weight) and molybdenum (3 or 15.2 % of the weight of MoO(s)) to non-fixed form alumina silica KOGURU acidity support (15.5 % of the weight is a silica among those), the nature raw material of a wax of 700 or more oFs of boiling points shown in an example 4 was made to react with hydrogen, and carried out hydrogen isomerization. Therefore, unlike what was used in the old example, this hydrogen isomerization catalyst does not contain nickel. Surface area was [the pore space (P. V.H₂O) of this catalyst] 0.64 mL/g in 266m²/g. Although hydrogen isomerization conditions are shown in a table 7, this is chosen for the purpose of 50% of the weight of inversion of 700 or more oFs fraction of boiling points of the raw material defined below.

Invert ratio = [1 - (weight [of the matter of 700 or more oFs of boiling points in a product] %) / (weight [of the matter of 700 or more oFs of boiling points in a raw material] %)] x 100 of the matter of 700 or more oFs of boiling points [0032]

[A table 7]

水素異性化反応条件	
温度、°F (°C)	713 (378)
H ₂ 圧力、psig (高純度)	725
H ₂ 処理ガス速度、SCF/B	2500
LHSV、v/v/h	1.1
目的の沸点700°F以上の転化率、重量%	50

[0033]

Thus, hydrogen isomerization of all the raw materials was carried out through hydrogen isomerization, and it was converted to the product in which 50% of the weight of the nature raw material of a wax of 700 or more oFs of boiling points has the boiling point of 700 or less oFs.

[0034]

Fractional distillation recovered the hydrogen isomerization object of 700 or more oFs of boiling points, under existence of the delow catalyst containing the platinum supported to the support containing 70% of the weight of hydrogen mold mordenite and 30% of the weight of an inactive alumina binder, it was made to react with hydrogen and the catalyst delow was carried out. Delow conditions are shown in a table 8. The delow object was distilled fractionally by HIVAC distillation, and the lubricating oil base oil of the viscosity of a request of this invention was obtained. The physical properties of base oil are shown in a table 9.

[0035]

[A table 8]

触媒脱ロウ条件	
温度、°F	480-550
H ₂ 圧力、psig	725
H ₂ 処理ガス速度、SCF/B	2500
LHSV、v/v/h	1.1
目的潤滑油収率、重量%	80

[0036]

[A table 9]

脱ロウ油物性	
40°Cでの動粘度、cSt	25.20
100°Cでの動粘度、cSt	5.22
粘度指数	143
流動点、°C	-16
Noack、重量%	13
-20°CでのCCS粘度、cP	810
収率、沸点700°F以上の水素異性化物に対するLV%	76.4

[0037]

Example 6 Three full mixing 15W-40 automobile lubricating oils which changed only base oil and added the additive package (above-mentioned Adpack B) also in this example like the case of three full mixing oils evaluated by the example 3 were prepared to assessment by the TFOUT test. Although a result is shown in a table 10, it turns out that the oxidation stability in which the lubricating oil which, from now on, used the base oil of this invention (F-T) as the base was most excellent is shown.

[0038]

[A table 10]

T F O U T酸化テスト結果	
基油	酸化誘導時間、 分
S 1 5 0 N	4 5
P A O	1 0 6
F - T	1 0 9

[0039]

Example 7 It sets to this experiment and they are four full mixing SAE. The amount of the additive package used blended with the base oil which uses a 10W-30 automobile lubricating oil, using the completely same additive package (above-mentioned Adpack B), and each base oil was changed and prepared. That is, the additive package was used on the addition level of a three-stage. They are the total additive level which occupies 13% of the weight of the last mixing oil, half-processing level, and quadrant processing level. It was for amplifying the effectiveness of base oil to have decreased processing level. In addition to the base oil (F-T) of S150, PAO, and this invention, hydrocracking base oil was also used. The base oil of this invention used for this experiment was the same as that of what was used in the example 6. Although the TFOUT test estimated these lubricating oils and the result was shown in a table 11, it turned out that oxidation stability will improve greatly also to a lubricating oil with the low addition level by the additive package as compared with other two base oil of the same engine-performance level by the activity of the base oil of this invention from now on. This means that great economization can be performed by using the base oil of this invention.

[0040]

[A table 11]

T F O U T酸化テスト結果			
基油	酸化誘導時間、分		
	添加剤パッケージ添加量、重量%		
	1 3 %	6 . 5 %	3 . 6 %
S 1 5 0 N	6 0	3 1	1 4
P A O	6 4	3 6	2 4
水素化分解油	6 7	3 6	2 0
F - T	6 7	4 2	2 3

[0041]

Example 8 It sets to this experiment and is the full mixing SAE. The 15W-40 automobile lubricating oil was prepared using what added the heavy duty additive package (the above-mentioned Adpack B) of present Europe of tales doses to three different base oil of an example 6. It is ASTM about the cold cranking simulator (CCS) viscosity of each oil in various temperature. It asked according to D-2602. ASTM engine oil viscosity classification SAE By J300, the maximum CCS viscosity of 3500 to 15W oil in -15 degrees C can be obtained by the centipoise (cP). Although this result is shown in a table 12, it turns out that it has the above engine performance called for by specification in which the oil of the PAO base and the thing of this invention (F-T) were similar a little from now on, and the oil which used conventional base oil as the base is excelled.

[0042]

[A table 12]

基油	温度、℃	CCS粘度、cP
S 150N、5.2cs @ 100℃	-14.9	2770
	-22.0	8040
	-24.25	11900
	-24.97	13690
PAO、5.2cs @ 100℃	-11.8	940
	-15.0	1120
	-20.0	1760
	-25.03	2830
F-T、5.2cs @ 100℃	-13.0	1050
	-13.7	1170
	-19.6	2060
	-25.02	3850

[0043]

Example 9 This experiment is the thing of an example 7 and resemblance, and is the base oil of the same this invention, and Above Adpack. B was used. It sets to this experiment and they are six SAE. The thin film oxygen incorporation test (TFOUT, ASTM test number D 4742-88) estimated 15W-40 full mixing (all additive packages) and a partial mixing (1/2 of additive package) automobile lubricating oil. To each lubricating oil, the same additive package contained on two processing level, and the used base oil was various. Although the result was shown in a table 13, the lubricating oil prepared also here using the base oil of this invention showed the outstanding physical properties. From the reactions of a lubricating oil differing, it was shown that the base oil of this invention differs from PAO and conventional base oil.

[0044]

[A table 13]

基油	酸化誘導時間、分	
	添加剤パッケージ全部	添加剤パッケージ半分
S 150N	74	32
PAO	143	72
F-T	166	84

[0045]

It is thought that other various examples and examples of correction are clear to this contractor, without deviating from the range and pneuma of this invention which were described above in operation of this invention, and it can carry out easily. Therefore, it should be interpreted as the claim of attachment here including the description of the freshness which exists in this invention including the operation gestalt which will be dealt with by this contractor of the field to which all the descriptions and this invention relate as the equivalent and in which all patents are possible, without receiving a limit by the above-mentioned strict publication.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-524610

(P2002-524610A)

(43)公表日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード [*] (参考)
C10M 169/04		C10M 169/04	4H104
105/04		105/04	
// C10N 20:00		C10N 20:00	Z
30:00		30:00	B
			Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-568935(P2000-568935)
(86)(22)出願日 平成11年8月27日(1999.8.27)
(85)翻訳文提出日 平成13年3月1日(2001.3.1)
(86)国際出願番号 PCT/US99/19534
(87)国際公開番号 WO00/14187
(87)国際公開日 平成12年3月16日(2000.3.16)
(31)優先権主張番号 09/148, 382
(32)優先日 平成10年9月4日(1998.9.4)
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, JP, KR, NO, SG, ZA

(71)出願人 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー
EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY
アメリカ合衆国, テキサス州 77253-3272, ヒューストン, ピー. オー. ボックス 3272
(72)発明者 ベローヴィッツ, ボウル, ジョセフ
アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08826, グレン ガードナー, ニコル テラス 4
(74)代理人 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高級合成潤滑油

(57)【要約】

合成イソパラフィン系炭化水素基油と有効量の清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤などの少なくとも一つの、通常複数の、潤滑油添加剤を含有する高級合成潤滑油。この基油は、ワックス質パラフィン系の初留点が約650-750°Fの範囲で、少なくとも1050°Fまで連続的に沸騰するフィッシャーートロプシュ合成炭化水素原料留分から原料の水素異性化と異性化物の脱ロウ工程を含有する方法により得られる。ワックス質原料は、T₉₀-T₁₀温度差が少なくとも350°Fであり、任意の分留を除き、好ましくは何らの予備処理なしで水素異性化される。潤滑油は、また炭化水素系および合成基油物質を含有してもよい。イソパラフィン系基油に適当な添加剤パッケージを加えることにより生成される、完全配合マルチグレード自動車用クランクケース油、およびトランスミッションオイルなどの潤滑油は、PAOおよび従来の石油由来基油をベースとした同様の完全配合油に比べ優れた性能を示した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ワックス質パラフィン系フィッシャーートロプシュ合成炭化水素類に由来するイソパラフィン系基油と、有効量の少なくとも一つの潤滑油添加剤とを含有する潤滑油。

【請求項2】 前記基油が少なくとも95重量%の非環式イソパラフィン類を含有することを特徴とする請求項1記載の潤滑油。

【請求項3】 少なくとも一つの添加剤は、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、摩擦調整剤、抗乳化剤、消泡剤、腐蝕抑制剤、シール膨潤調整剤およびその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項2記載の潤滑油。

【請求項4】 清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、および粘度指数向上剤を含有することを特徴とする請求項3記載の潤滑油。

【請求項5】 マルチグレード内燃機関クランクケース油、トランスミッションオイル、タービン油および油圧作動油からなる群から選択されることを特徴とする請求項4の潤滑油。

【請求項6】 さらに、流動点降下剤と抗乳化剤を含有することを特徴とする請求項5記載の潤滑油。

【請求項7】 前記フィッシャーートロプシュ由来の基油と、(i)炭化水素系基油および(ii)合成基油およびその混合物からなる群から選択される少なくとも一つのその他の基油とを含有することを特徴とする請求項2記載の潤滑油。

【請求項8】 前記基油の少なくとも20重量%が前記フィッシャーートロプシュ由来の基油を含有することを特徴とする請求項7記載の潤滑油。

【請求項9】 前記基油の少なくとも40重量%が前記フィッシャーートロプシュ由来の基油を含有することを特徴とする請求項7記載の潤滑油。

【請求項10】 前記基油の少なくとも60重量%が前記フィッシャーートロプシュ由来の基油を含有することを特徴とする請求項7記載の潤滑油。

【請求項11】 ワックス質パラフィン系フィッシャーートロプシュ炭化水素類に由来するイソパラフィン系基油と有効量の少なくとも一つの潤滑油添加剤

とを含有する潤滑油であって、前記基油が2個以上の炭素を持つ側鎖が半分未満であり、側鎖中に含有される炭素数が全炭素数の25%未満である分子構造を持つ非環式イソパラフィン類を少なくとも95重量%含有することを特徴とする潤滑油。

【請求項12】 前記イソパラフィン分子の少なくとも半分が少なくとも一つの側鎖を含有し、少なくともその半分がメチル基であることを特徴とする請求項11記載の潤滑油。

【請求項13】 前記イソパラフィン分子の残りのメチル基以外の側鎖の少なくとも半分がエチル基であり、側鎖全体の25%未満が3つ以上の炭素原子を含有することを特徴とする請求項12記載の潤滑油。

【請求項14】 前記イソパラフィン基油のイソパラフィン分子上のメチル基以外の側鎖の少なくとも75%がエチル基であることを特徴とする請求項13記載の潤滑油。

【請求項15】 前記イソパラフィン基油分子上の側鎖炭素原子の総数が、前記イソパラフィン分子含有全炭素原子数の10～15%であることを特徴とする請求項14記載の潤滑油。

【請求項16】 前記基油が、(i)炭化水素系基油および(ii)合成基油からなる群から選択される少なくとも一つの基油と混合した、前記フィッシャーートロプシュ由来イソパラフィン系基油を含有することを特徴とする請求項11記載の潤滑油。

【請求項17】 前記基油が、(i)炭化水素系基油および(ii)合成基油からなる群から選択される少なくとも一つの基油と混合した、前記フィッシャーートロプシュ由来イソパラフィン系基油を含有することを特徴とする請求項15記載の潤滑油。

【請求項18】 ワックス質パラフィン系炭化水素原料由来のイソパラフィン系基油と有効量の少なくとも一つの潤滑油添加剤とを含有する潤滑油であって、前記基油が前記ワックス質原料の水素異性化と脱ロウ行程を含有する方法によって製造されることを特徴とする潤滑油。

【請求項19】 前記方法は、(i)初留点が650-750[°]F、終点が

少なくとも 1050°F で $T_{90} - T_{10}$ 温度分布が少なくとも 350°F である前記ワックス質パラフィン系フィッシャーートロプシュ合成炭化水素原料を水素異性化して初留点が前記 $650 - 750^{\circ}\text{F}$ 範囲にある水素異性化物を形成する工程と、(i i) 前記初留点が $650 - 750^{\circ}\text{F}$ 以上の水素異性化物を脱ロウし、その流動点を降下させ、初留点 $650 - 750^{\circ}\text{F}$ 以上の脱ロウ物を生成する工程と、(i i i) 前記初留点 $650 - 750^{\circ}\text{F}$ 以上の脱ロウ物を分留し、そのうちの少なくとも一つは前記基油を含有する、2つ以上の粘度の異なる留分を生成する工程とを、含有することを特徴とする請求項18記載の潤滑油。

【請求項20】 前記方法で使用する前記ワックス質原料がその沸点範囲に渡り連続的に沸騰し、終留点が 1050°F を超え、95重量%を超えるノルマルパラフィン類を含有することを特徴とする請求項19記載の潤滑油。

【請求項21】 前記水素異性化が前記ワックス質原料を水素と水素異性化機能と水素添加／脱水素機能の両方を持つ水素異性化触媒の存在下で反応させることを含有し、前記水素異性化触媒が触媒金属成分と酸性金属酸化物成分とを含有することを特徴とする請求項20記載の潤滑油。

【請求項22】 前記方法で使用する前記ワックス質原料が、1wppm未満の窒素化合物、1wppm未満の硫黄および1000wppm未満の酸素を酸素化合物の形で含有することを特徴とする請求項21記載の潤滑油。

【請求項23】 前記水素異性化に使用する前記触媒が、第V I I I族の非貴金属触媒金属成分と、任意の一つ以上の第V I B族金属酸化物助触媒および水添分解を減じるために一つ以上の第I B族金属を含有し、前記酸性金属酸化物成分が無定型シリカーアルミナを含有することを特徴とする請求項22記載の潤滑油。

【請求項24】 前記基油が、(i) 炭化水素系基油および(i i) 合成基油の少なくとも一つと混合した、前記フィッシャーートロプシュ由来イソパラフィン系基油を含有することを特徴とする請求項18記載の潤滑油。

【請求項25】 前記基油が、(i) 炭化水素系基油および(i i) 合成基油の少なくとも一つと混合した、前記フィッシャーートロプシュ由来イソパラフィン系基油を含有することを特徴とする請求項19記載の潤滑油。

【請求項26】 前記基油が、(i)炭化水素系基油および(ii)合成基油の少なくとも一つと混合した、前記フィッシャーートロプシュ由来イソパラフィン系基油を含有することを特徴とする請求項23記載の潤滑油。

【請求項27】 有効量の少なくとも一つの潤滑油添加剤を、少なくとも95重量%の非環式イソパラフィン分子を含有するイソパラフィン系基油に加えることを含む潤滑油製造方法であって、前記基油は、(i)初留点が650-750°Fの範囲にあり、少なくとも1050°Fの終点まで連続的に沸騰し、 $T_9 - T_{10}$ 温度差が少なくとも350°Fであるワックス質パラフィン系原料を形成するのに有効な反応条件の下、フィッシャーートロプシュ炭化水素合成触媒の存在下、スラリー中で H_2 およびCOを反応させる工程と、ここで前記スラリーはガス泡と前記合成触媒をスラリー液中に含有し、このスラリー液は前記反応条件のもとで液体であり、前記反応の炭化水素生成物を含有し、前記ワックス質原料留分を含有し、(ii)前記ワックス質原料を水素異性化して初留点が650-750°Fである水素異性化物を生成する工程と、(iii)前記初留点が650-750°F以上の水素異性化物を脱ロウしてその流動点を引き下げ初留点が650-750°F以上の脱ロウ物を生成する工程と、(iv)前記初留点が650-750°F以上の脱ロウ物を分留して二つ以上の粘度の異なる留分を生成し、前記留分を回収し、前記留分の少なくとも一つを前記イソパラフィン系基油として使用する工程とを、含有する方法により製造されることを特徴とする潤滑油製造方法。

【請求項28】 さらに、前記イソパラフィン系基油に、(i)炭化水素系基油および(ii)合成基油の少なくとも一つを添加することを含有する請求項27記載の潤滑油製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ワックス質フィッシャーートロプシュ合成炭化水素類から得た高級合成潤滑油基油をベースとする潤滑油、その製造法および用途に関する。さらに詳しくは本発明は、有効量の潤滑油添加剤と、ワックス質フィッシャーートロプシュ合成炭化水素類を水素異性化して得られた水素異性化物を脱ロウし流動点を降下させることによって得た合成潤滑油基油との混合物を含有する完全配合の潤滑油に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在自動車エンジンの設計においては、高粘度指数で低流動点を持つ高品質のクランクケースおよびトランスミッション潤滑油を必要とする傾向がある。このような潤滑油は、有効量の添加剤を通常添加剤パッケージの形で、潤滑油範囲の沸点を持つ、潤滑油級のオイルである基油に加えて製造される。潤滑油基油を石油由来の原料から製造する方法では、通常原油の常圧および／または減圧蒸留（およびしばしば重質留分の脱歴）、芳香族不飽和化合物を除去しラフィネートを得るための潤滑油留分の溶剤抽出および、ヘテロ原子化合物および芳香族化合物の除去のためのこのラフィネートの水素処理、そしてオイルの流動点降下のため、この水素処理ラフィネートの溶剤脱ロウあるいは接触脱ロウが行われる。合成潤滑油の中にはポリ α -オレフィン類（PAO）の重合生成物をベースとしているものがある。これらの潤滑油は、高価でありまたシールを収縮させることがある。より良い潤滑油が求められている状況において、最近 H_2 とCOの反応から合成されるフィッシャーートロプシュワックスが注目を浴びている。

【0003】

フィッシャーートロプシュワックスとは、 H_2 とCOの混合物を含有する合成ガス原料をフィッシャーートロプシュ触媒と接触させ、 H_2 とCOを炭化水素類形成に有効な条件のもとで反応させる、フィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスによって製造されるワックス質炭化水素類を表すのに用いられる用語で

ある。潤滑油基油を調製するのに使用されるワックス質留分は、通常初留点が約 $650-750^{\circ}\text{F}$ の範囲にある。米国特許第4,943,672号にワックス質フィッシャーートロプシュ炭化水素類を高粘度指数(VI)と低流動点を持つ潤滑油基油へと転化するためのプロセスが開示されているが、このプロセスでは水素処理、水素異性化および溶剤脱ロウが順次行われている。好ましい実施形態には(i)不純物を除き、部分的転化を行うためにワックスの過酷な水素処理を行う、(ii)水素処理したワックスをフッ化アルミナに貴金属を担持した触媒で水素異性化する、(iii)この水素異性化物を水素精製する、(iv)水素異性化物を分留して潤滑油留分を回収する、そして(v)この潤滑油留分を溶剤脱ロウして基油を製造する、という各工程が順次含有される。欧州特許第EP0668342A1では、フィッシャーートロプシュワックスあるいはワキシラフィネートを水素添加しあるいは水素処理し、続いて水素異性化し、脱ロウする潤滑油基油の製造方法が提案されており、一方EP0776959A2では、狭い沸点範囲を持つフィッシャーートロプシュ炭化水素類を水素転化し、水素転化流出物を重質留分と軽質留分に分留し、ついでこの重質留分を脱ロウして粘度指数が少なくとも150の潤滑油基油を生成する方法が述べられている。

【0004】

発明の概要

本発明は、有効量の潤滑油添加剤とワックス質フィッシャーートロプシュ合成炭化水素類由来の潤滑油基油との混合物を含有する完全配合の潤滑油に関する。潤滑油添加剤は、所望の最終用途に応じて異なる。従って基油に添加され、ブレンドあるいは混合される添加物の性質および量は、その潤滑油の所望の用途に依存する。しかしモーターオイル、トランスミッション油、タービン油および油圧油などの完全配合潤滑油は、清浄剤および／または分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、粘度指数(VI)向上剤およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの添加物を通常含有する。このような基油は、ワックス質の極めてパラフィンのである、潤滑油範囲に沸点を持つフィッシャーートロプシュ炭化水素類(好ましくは潤滑油範囲より高い沸点を持つワックス質炭化水素類を含有する)を水素異性化および脱ロウすることを含有する方法によって製造されている

。本発明を実施する上で有用な基油は、(i) 初留点が $650-750^{\circ}\text{F}$ の範囲で、終点が少なくとも 1050°F であるワックス質フィッシャーートロプシュ合成炭化水素類（以後「ワックス質原料」と呼ぶ）を水素異性化して初留点が前記沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ の範囲の水素異性化物を形成する工程、(ii) この沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の水素異性化物を脱ロウしその流動点を引き下げて、沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の脱ロウ物を形成する工程、および(iii) この沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の脱ロウ物を分留し、粘度の異なる2つ以上の留分を基油として形成する工程によって製造されている。これらの基油は、高粘度指数、低流動点を持ちイソパラフィン系の高級合成潤滑油基油であり、全炭素原子の25%未満が側鎖に存在し、側鎖のうち2つ以上の炭素原子を持つものが側鎖全体の半分以下である非環式イソパラフィン類を少なくとも95重量%含有するものである。本発明の基油およびPAO油を含有するものは、石油あるいはスラックワックスに由来する油とは、本質的にヘテロ原子化合物含量がゼロであり、本質的に非環式イソパラフィン類を含有するという点で異なる。しかしPAO基油が本質的に長い側鎖を持つ星型分子を含有するのに対し、本発明の基油を構成するイソパラフィンの側鎖は、殆どメチル基である。これについては下記に詳しく述べる。本発明の基油およびこれらを使用して得た完全配合潤滑油は、共にPAOおよび従来の鉱物油由来の基油、およびこれに対応する配合潤滑油よりも優れた性質を示す。さらに、特定の潤滑油に対してワックス質フィッシャーートロプシュ炭化水素由来の基油のみを使用する事が有利である場合が多いものの、その他の場合では、一つあるいはそれ以上のフィッシャーートロプシュ由来の基油に一つあるいはそれ以上の追加の基油を加えて混合あるいはブレンドを行ってもよい。このような追加の基油は、(i) 炭化水素系の基油、(ii) 合成基油およびその混合物、からなる群から選択することができる。典型的な例としては、(a) 鉱物油、(b) 鉱物油スラックワックス水素異性化物、(c) PAOおよびその混合物、に由来する基油があげられる。本発明のフィッシャーートロプシュ基油とこれらの基油をベースとした潤滑油は、他の基油から作られる潤滑油とは異なり、多くの場合それらより優れているため、少なくとも20、好ましくは少なくとも40、より好ましくは少なくとも60重量%のフィッシャーート

ロブシュ由来の基油と他の基油とを混合しても、多くの場合、フィッシャーートロブシュ由来の基油のみの使用の場合と比較し、その程度は少ないだろうが、依然として優れた諸性質を示すであろうことは現場の人には明らかであろう。

【0005】

このフィッシャーートロブシュ基油を生成するのに使用するワックス質原料は、好ましくはワックス質で極めてパラフィン的で純度の高い、初留点が $650-750^{\circ}\text{F}$ で、少なくとも 1050°F 、好ましくは 1050°F 以上($1050^{\circ}\text{F}+$)の終点まで連続的に留出するフィッシャーートロブシュ合成炭化水素類(フィッシャーートロブシュワックスと呼ばれることもある)を含有する。これらの炭化水素類が少なくとも 350°F の $T_{90}-T_{10}$ 温度分布を持つことが好ましい。この温度分布とは、ワックス質原料の90重量%沸点と10重量%沸点の間の温度差を $^{\circ}\text{F}$ で表したものであり、ワックス質とは、室温、常圧の標準条件で固化する物質を含むという意味である。水素異性化は、ワックス質原料と水素とを適当な水素異性化触媒(および好ましくは触媒に水素添加/脱水素機能を与える、少なくとも一つの触媒金属と、酸水素異性化機能を触媒に与える酸性金属酸化物成分を含有する、二元機能触媒)の存在下で反応させることによって行われる。好ましくはこの水素異性化触媒は、第VIB族金属成分、第VIII族非貴金属成分を含有する触媒金属成分と無定型アルミナーシリカ成分を含有する。水素異性化物は、脱ロウして油の流動点を低下させるが、この脱ロウは、触媒によりあるいは溶剤により行われ、これらは共に既知の脱ロウ方法であり、触媒脱ロウは触媒脱ロウに有用である公知の形態選択的触媒のいずれを用いて行っても良い。水素異性化と触媒脱ロウの両方により沸点が $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の物質がより低沸点($650-750^{\circ}\text{F}$ 以下)の炭化水素類に転化される。本発明を実施するにあたり、スラリーフィッシャーートロブシュ炭化水素合成プロセスを、ワックス質原料を合成するのに使用することが好ましく、特に、より望ましい分子量の高いパラフィンを製造するための高いアルファを得るために触媒コバルト成分を含有するフィッシャーートロブシュ触媒を使用するものが好ましい。これらのプロセスもまた当業者に公知である。

【0006】

ワックス質原料は、炭化水素合成プロセスによって生成された沸点650-750°F以上の全留分を含有することが好ましく、厳密にはカットポイントは、現場の人によって測定される650から750°Fの間の温度であり、終点は、好ましくは1050°Fを超え、前記合成に用いられる触媒およびプロセス変数によって決まる。ワックス質原料は、また90%を超え、通常95%を超え、好ましくは98重量%を超えるパラフィン系炭化水素類を含有し、その殆どはノルマルパラフィンである。これには無視できる量（例えば1wppm未満）の硫黄および窒素化合物が含有され、2000wppm、好ましくは1000wppm、さらに好ましくは500wppm未満の酸素が酸素化物の形で含有される。これらの性質を持ち本発明のプロセスに有用なワックス質原料は、触媒コバルト成分を有する触媒を使用して、スラリーフィッシャーートロプシュプロセスにより製造されている。

【0007】

上記に述べた米国特許第4,943,672号に開示されているプロセスとは対照的に、このワックス質原料は、水素異性化に先立ち水素処理する必要がなく、これは本発明のプロセスの実施にあたり好ましい実施形態である。フィッシャーートロプシュワックスにとって水素処理の必要性が無いのは、比較的純粋なワックス質原料を使用する事に加えて、好ましくは、さらに原料中に存在するかも知れない酸素化物による不活性化、および触媒毒に耐性のある水素異性化触媒と共に使用するからである。これについては下記に詳しく述べる。ワックス質原料を水素異性化した後、水素異性化物は、通常分留器へ送られ沸点650-750°F以下の留分を除去し、残りの沸点650-750°F以上の水素異性化物を脱ロウしてその流動点を引き下げ所望の潤滑油基油を含有する脱ロウ物を生成する。しかし所望により、全水素異性化物を脱ロウしてもよい。触媒脱ロウを用いる場合、低沸点物に転化されたこの沸点650-750°F以上の物質部分は、分留により沸点650-750°F以上の潤滑油基油から除去、すなわち分離され、沸点650-750°F以上の脱ロウ物は、分留され、本発明の基油である、粘度の異なる二つ以上の留分に分離される。同様にもし沸点650-750°F以下の物質が脱ロウに先立ち水素異性化物から除去されない場合、これは、脱

ロウ物の分留を通じて分離され基油中に回収される。

【0008】

発明の詳細な説明

本発明のプロセスによって生成されるフィッシャー・トロプシュ由来の基油の組成は、従来の石油あるいはスラックワックス、あるいはP A Oから得られるものとは異なる。本発明の基油は、本質的に（99重量%以上）すべて飽和されたパラフィン系の非環式炭化水素類を含有する。硫黄、窒素および金属類は、1 w p p m未満の量で存在し、X線あるいはA n t e k 窒素試験では検出不能である。極めて少量の飽和および不飽和環式化合物が存在するかもしれないが、濃度が極めて低いため現在知られている分析方法では、基油中でこれらは同定できない。本発明の基油は、様々な分子量を持つ炭化水素類の混合物であるが、水素異性化と脱ロウ後の残留ノルマルパラフィン含量は、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1重量%未満となり、少なくとも50%の油分子は少なくとも一つの側鎖を持ち、それらの少なくとも半数はメチル基である。残りの側鎖の少なくとも半数、より好ましくは少なくとも75%はエチル基であり、側鎖総数のうち25%未満、好ましくは15%未満が3つ以上の炭素原子を持つ。側鎖中の炭素原子の総数は、通常炭化水素分子含有総炭素原子数の25%未満、好ましくは20%未満、より好ましくは15%以下（例えば10～15%）である。P A O油は、 α -オレフィン類、通常1-デセン、の反応生成物であり、分子混合物を含有する。しかし比較的長い骨格と短い側鎖を含有する、より直線的な構造の本発明の基油の分子とは対照的に、P A Oは、古典的な教科書風説明においては星形の分子、とりわけ中央の一点で結合した3つのデカン分子として描写されるトリデカンである。P A O分子は、本発明の基油を構成する炭化水素分子よりも数が少なく長さの長い側鎖を持つ。従って本発明の基油の分子構成は、比較的直線的な分子構造を持ち、側鎖の中で2つ以上の炭素原子を持つものが側鎖全体の半分未満であり、側鎖中の炭素原子が全炭素原子数の25%未満であるイソパラフィン類を少なくとも95重量%含有するというものである。

【0009】

上記に述べたように、グリースおよび完全配合潤滑油（以降「潤滑油」と呼ぶ

）を含有する潤滑油は、この基油に、有効量の少なくとも一つの添加剤、あるいはより典型的には一つ以上の添加剤を含有する添加剤パッケージ、を加えることによって調製され、ここでこの添加剤は少なくとも一つの清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、摩擦調整剤、抗乳化剤、消泡剤、腐蝕抑制剤、およびシール膨潤調整剤である。これらのうちで多くの配合潤滑油に共通の添加剤には、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、および粘度指数向上剤があり、その他のものは、油をどのような用途に使用するかによって適宜選択される。内燃機関クランクケース、自動変速機、タービンまたはジェット、油圧作動油などのための潤滑油に関連した一つ以上の規格に適合するよう、有効量の、一つ以上の添加剤あるいは一つ以上のこのような添加剤を含有する添加剤パッケージが基油に加えられるあるいはブレンドされることは公知である。様々な用途、すなわち目的とする使用のために必要な性能規格を満たす完全調合潤滑油を作製するため、基油あるいは基油ブレンドに添加するこのような添加剤パッケージが様々な製造元から発売されているが、添加剤パック中の様々な添加剤が厳密に何であるかは通常製造元により企業秘密とされている。しかし様々な添加剤の化学的性質は当業者には公知である。例えばアルカリ金属スルホネート類およびフェネート類はよく知られた清浄剤であり、PIBSA（ポリイソブチレンコハク酸無水物）およびPIBSAPAM（ポリイソブチレン無水コハク酸アミン）は硼酸塩のものも、そうでないものもよく知られた分散剤である。粘度指数向上剤および流動点降下剤としては、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレートなどのアクリルポリマーおよびコポリマー類、ならびにオレフィンコポリマー、酢酸ビニルとエチレンのコポリマー、ジアルキルフマレートと酢酸ビニルのコポリマーならびにその他公知のものがあげられる。最も幅広く使用されている耐摩耗剤としては、ZDDPなどの金属ジアルキルジチオホスフェート類（ここで金属は亜鉛）、金属カーバメート類およびジチオカーバメート類があげられ、また無灰型のものとしては、エトキシ化アミンジアルキルジチオホスフェート類およびジチオベンゾエート類があげられる。摩擦調整剤としては、グリコールエステル類およびエーテルアミン類があげられる。ベンゾトリアゾールは、広範囲に使用されている腐蝕抑制剤で、シリコーン類は、よく知られた消泡剤

である。酸化防止剤には、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、およびジフェニルアミンなどのヒンダードフェノール類およびヒンダード芳香族アミン類があり、またオレイン酸銅、銅-P I B S Aなどの銅化合物がよく知られている。ここに列挙したものは、潤滑油中に使用される様々な添加剤を例示するもので何ら限定するものではない。従って添加剤パッケージは、様々な化学的に異なる種類の添加剤を含有することができ、またそれらをしばしば含有するが、特定の添加剤あるいは添加剤パッケージを使用した時の本発明の基油の性能を先験的に予測することはできない。これらの種類の添加剤は、公知であり、具体例が例えば米国特許第5, 352, 374号、5, 631, 212号、4, 764, 294号、5, 531, 911号および5, 512, 189号に挙げられている。同じ添加剤を同レベル使用してもその性能が従来の油およびP A O油の性能とは異なるということ自体が、本発明の基油の化学的性質が従来の基油の化学的性質と異なることの証明である。上に記載したように、多くの場合ワックス質フィッシャーートロプシュ炭化水素類から得た基油のみを特定の潤滑油用に使用するのが有利であるが、一方その他の場合には、一つ以上のフィッシャーートロプシュ由来の基油と一つ以上の追加の基油とを混合し、加えあるいはブレンドしてもよい。このような追加の基油は、(i) 炭化水素系基油、(ii) 合成基油およびその混合物からなる群から選択することができる。炭化水素系とは、従来の鉱物油、シェール油、タール、石炭液化物、鉱物油由来スラックワックスから得た主として炭化水素系の基油を指す。一方合成基油には、P A O、ポリエステル系および他の合成物質が含まれる。さらに本発明のフィッシャーートロプシュ基油およびこれらの基油をベースとする潤滑油は、その他の基油から生成される潤滑油とは異なり、殆どの場合それより優れているので、少なくとも20、好ましくは少なくとも40およびより好ましくは少なくとも60重量%のフィッシャーートロプシュ由来の基油を、他の基油にブレンドしたものも、フィッシャーートロプシュ由来の基油のみを使用した時よりも程度は少ないにせよ、また多くの場合依然として優れた性質を示すことは、現場の人には明らかであろう。従って別の実施形態において、本発明は、フィッシャーートロプシュ由来の基油を少なくとも一部含有する基油から潤滑油を生成することにより潤滑油あるい

はその他の潤滑剤を向上させることに関する。用途に応じ、本発明の実施に従いフィッシャーートロブシュ法で合成したワックス質炭化水素原料から得た基油を使用することにより、ある性能規格に必要な添加剤のレベルの引き下げができ、あるいは同等の添加剤レベルで製造される潤滑油の品質を向上させることができる。

【0010】

ワックス質原料の水素異性化を通じ沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の留分をこの範囲より低い沸点の物質（低沸点物質、沸点約 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以下）への転化は、反応ゾーンを通る原料のワンスルーパスに基づき約20～80重量%、好ましくは30～70重量%、より好ましくは約30～60重量%となるであろう。ワックス質原料は、通常水素異性化に先立ち沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以下の物質を含有しており、この低沸点物質の少なくとも一部も、また低沸点成分へと転化されるであろう。原料中に存在するオレフィン類および酸素化物は、水素異性化中に水素添加される。水素異性化反応装置における温度と圧力は、通常 $300-900^{\circ}\text{F}$ （ $149-482^{\circ}\text{C}$ ）および $300-2500\text{psig}$ であり、好ましくはそれぞれ $550-750^{\circ}\text{F}$ （ $288-400^{\circ}\text{C}$ ）および $300-1200\text{psig}$ である。水素処理速度は、 $500-5000\text{SCF/B}$ の範囲であり、好ましくは $2000-4000\text{SCF/B}$ である。水素異性化触媒は、一つ以上の第V I I I族触媒金属成分を含むが、炭化水素類の水素異性化用に、触媒に水素添加／脱水素機能と酸水添分解機能とを与えるために、好ましくは非貴金属触媒金属成分および酸性金属酸化物成分を含有する。この触媒は、一つ以上の第V I B族の金属酸化物助触媒を含有してもよく、また一つ以上の第I B族金属を水添分解抑制剤として含有してもよい。好ましい実施形態において、触媒的に活性な金属は、コバルトとモリブデンを含有する。より好ましい実施形態において、この触媒は、水素化分解を減少させるために銅成分もまた含有する。酸性酸化物成分あるいは担体としては、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーアルミナーホスフェート、チタニア、ジルコニア、バナジア、およびその他の第I I族、I V族、V族あるいはV I族酸化物並びにX、Yおよびベータ篩などの様々な分子篩がある。ここにあげた元素の族は、S a r g e n t - W e l c h元素周

期表、版權1968年に記載されているものである。酸性金属酸化物成分にシリカーアルミナが含有されていること、とりわけそれが無定型シリカーアルミナであって担体内部のシリカ濃度（表面シリカに対するものとして）が約50重量%未満、好ましくは35重量%未満であることが好ましい。特に好ましい酸性酸化物成分は、シリカ含量が10～30重量%である無定型シリカーアルミナを含有する。シリカ、粘土およびその他の物質などの追加の成分をバインダーとして使用してもよい。触媒の表面積は、約 $180 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $230 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、孔隙量、高密度および横粉碎強さは、それぞれ $0.3 \sim 1.0 \text{ mL/g}$ および好ましくは $0.35 \sim 0.75 \text{ mL/g}$ ； $0.5 \sim 1.0 \text{ g/mL}$ 、および $0.8 \sim 3.5 \text{ kg/mm}$ である。特に好ましい水素異性化触媒は、コバルト、モリブデンおよびオプシオンとして銅を約20～30重量%のシリカを含有する無定型シリカーアルミナ成分と共に含有する。このような触媒の調製法はよく知られており文書化されている。このタイプの触媒の調製法および用途を示す例としては、これに限定するわけではないが、例えば米国特許第5,370,788号および5,378,348号に見ることができる。上述のように、水素異性化触媒は、イソパラフィン生成選択性が変化しにくく、失活耐性のあるものが最も好ましい。たとえワックス質原料中に存在するレベルであっても、硫黄化合物、窒素化合物および酸素化物が存在すると、そうでなければ有用な水素異性化触媒が選択性的変化を生じ、急速に失活することが見いだされている。このような例の一つとしてプラチナあるいはその他の貴金属をフッ化アルミナなどのハロゲン化アルミナ上に担持したものがあげられるが、ワックス質原料中の酸素化物が存在するとこの触媒からフッ素がはがれてしまう。本発明を実施する上で特に好ましい水素異性化触媒は、コバルトとモリブデン触媒成分と無定型アルミナーシリカ成分の複合体を含有するもので、最も好ましくはコバルト成分を無定型シリカーアルミナ上に堆積し、モリブデン成分を加える前に力焼したものである。この触媒は、10～20重量%の MoO_3 および2～5重量%の CoO を無定型アルミナーシリカ担体成分上に含むもので、ここでシリカ成分は担体成分の10～30重量%、好ましくは20～30重量%である。この触媒は、良好な選択性を維持し、フィッシャー・トロプシュ法により生成されたワック

ス質原料中に存在する酸素化物、硫黄および窒素化合物による失活に対し、耐性を持つことがわかっている。この触媒の調製方法は、米国特許第5,756,420号、および第5,750,819号に開示されており、その開示はここに参照として含めてある。水素化分解を減少させるためにこの触媒に第I B族の金属成分をさらに含有させることが好ましい。ワックス質原料の水素異性化により生成される水素異性化物全てを脱ロウしてもよく、または沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の成分のみを脱ロウするためにこの脱ロウに先立ち低沸点の、沸点が $650-750^{\circ}\text{F}$ 以下である成分をラフフラッシングあるいは分留により除去してもよい。この選択は現場の人によって行われる。低沸点成分は燃料に使用することができる。

【0011】

脱ロウ工程はよく知られている溶剤あるいは接触脱ロウプロセスを用いて行うことができ、存在する沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以下の物質が脱ロウに先立ち高沸点物質から分離されていない場合、これをどのように使用するかに応じて、全水素異性化物を脱ロウしてもよく、あるいは沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の留分を脱ロウしてもよい。溶剤脱ロウにおいては、水素異性化物を冷却ケトンおよびアセトン、MEK, MIBKなどのその他の溶剤と接触させ、さらに冷却して高流動点物質をワックス質固体として沈殿させ、それをラフィネートである溶剤含有潤滑油留分から分離する。このラフィネートは、通常さらにスクレープトサーフィス深冷器で冷却してワックス固形分を一層除去する。プロパンなどの低分子量炭化水素類もまた脱ロウに使用されるが、その場合水素異性化物を液体プロパンと混合し、少なくともその一部を気化して水素異性化物をさらに冷却しワックスを沈殿させる。ワックスは、濾過、メンブランあるいは遠心分離によりラフィネートから分離する。その後溶剤をラフィネートから除去し、ラフィネートを分留して本発明の基油を製造する。触媒脱ロウもよく知られているが、その場合水素異性化物を適当な脱ロウ触媒の存在下で水素異性化物の流動点を下げるのに有効な条件のもとで水素と反応させる。接触脱ロウでは、水素異性化の一部を低沸点の、沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以下の物質へ転化させ、それをより重い沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の基油留分から分離し、基油留分を分留し、二つ以上の基油を得

る。低沸点物質の分離は沸点 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以上の物質を分留し、所望の基油を得る前にあるいは分留中に行うことができる。

【0012】

本発明の実施は、いかなる特定の脱ロウ触媒の使用にも限定されておらず、水素異性化物の流動点を減少することのできる脱ロウ触媒であればどのようなものを使用してもよいが、水素異性化物から適度に高収率で潤滑油基油を生じることのできるものが好ましい。こういったものとしては、形態選択的分子篩（モレキュラーシーブ）があげられるが、これは少なくとも一つの触媒金属成分と組みあわせて使用されると、石油留分やスラックワックスを脱ロウするのに有用であることが示されている。これらの例としては例えばフェリエライト、モルデナイト、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、ZSM-35、シータワンあるいはTONとも呼ばれるZSM-22、SAPOとして知られているシリコアルミノフォスフェート類がある。本発明のプロセスで予期しなかった特別の効果を示した脱ロウ触媒は、貴金属、好ましくはPtとH-モルデナイトを複合化したものである。この脱ロウ行程は固定、流動あるいはスラリー層で触媒を使用することができる。典型的な脱ロウ条件は、温度が約 $400-600^{\circ}\text{F}$ 、圧力が $500-900\text{psig}$ 、 H_2 処理速度がフロースルー反応器の場合、 $1500-3500\text{SCF/B}$ 、LHSVが $0.1-10$ 、好ましくは $0.2-2.0$ である。脱ロウは、通常40重量%以下の、好ましくは30重量%以下の、初留点が $650-750^{\circ}\text{F}$ である水素異性化物をこの初留点未満の沸点を持つ物質へと転化するように行われる。

【0013】

フィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスにおいて、 H_2 およびCOの混合物を含有する合成ガスは、触媒的に炭化水素類、好ましくは液体炭化水素類へと転化される。水素の一酸化炭素に対するモル比の範囲は、約 $0.5-4$ へと幅広いが、より典型的には約 $0.7-2.75$ の範囲、好ましくは約 $0.7-2.5$ の範囲である。よく知られているようにフィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスは触媒が固定層、流動層および触媒粒子の炭化水素スラリー液によるスラリーの形で行われる。フィッシャーートロプシュ炭化水素合成反応の理論

モル比は、2.0であるが、当業者が知っているように、理論比以外を使用する理由は数多くあり、それについて述べることは本発明の範囲外のことである。スラリー炭化水素合成プロセスにおいて、 H_2 および CO のモル比は、通常約 2.1 / 1 である。 H_2 および CO の混合物を含有する合成ガスは、スラリーの底部に吹き込まれ、スラリー液中の粒子状のフィッシャー・トロプシュ炭化水素合成触媒の存在下で炭化水素類（その一部は反応条件のもとで液体であり、前記炭化水素スラリー液となる）を生成するのに有効な条件において反応させる。合成炭化水素液は、単純な濾過などの手段により触媒粒子から炉液として分離するが、遠心分離などのその他の分離手段を使用することもできる。合成炭化水素類の中には蒸気のものもあり、炭化水素合成反応器の上部から未反応合成ガスおよびガス状反応生成物と共に流出する。これらの塔頂炭化水素蒸気は、通常凝縮により液体とされ、炭化水素液炉液と合わせる。従って炉液の初留点は、凝縮された炭化水素蒸気が加えられているか否かによって変化わる。スラリー炭化水素合成プロセス条件は、どのような触媒を使用し、そのような製品が所望であるかにより幾分異なる。炭素数 5 以上（例えば炭素数 5 ~ 200 まで）のパラフィン類、好ましくは炭素数 10 以上のパラフィン類が大多数を占める炭化水素をスラリー炭化水素合成プロセスにおいて、担持コバルト成分を含有する触媒を使用して生成するのに有効な通常条件は、例えば温度、圧力および毎時の気体空間速度がそれぞれ約 $320 \sim 600^{\circ}F$ 、 $80 \sim 600\text{ psi}$ 、および $100 \sim 40,000\text{ V/hr/V}$ であり、これはそれぞれ毎時、触媒体積当たりの気体状の CO および H_2 混合物の標準体積（ $0^{\circ}C$ 、 1 atm ）で表したものである。本発明の実施にあたり、この炭化水素合成反応は、水性ガスシフト反応が全くあるいは殆ど起こらない条件で行われることが好ましく、炭化水素合成中に水性ガスシフト反応が起こらないことがより好ましい。またより好ましい高分子量炭化水素類をより多く合成するために、少なくとも 0.85、好ましくは少なくとも 0.9 より好ましくは少なくとも 0.92 のアルファを達成する条件の下で反応を行うことも好ましい。これは触媒コバルト成分を含む触媒を使用するスラリープロセスにおいて達成されている。当業者は、アルファというのがシュルツフローリのカイネティックアルファを指していることがわかるであろう。適当なフィッシャー

ートロプシュ反応型の触媒は、例えばFe、Ni、Co、RuおよびReなどの一つ以上の第V I I I族の触媒金属を含有するが、本発明のプロセスにおいて触媒がコバルト触媒成分を含有することが好ましい。一つの実施形態において、触媒は、触媒的に有効量のCoおよび一つ以上のRe、Ru、Re、Ni、Th、Zr、Hf、U、MgおよびLaを適当な無機担体材料、好ましくは一つ以上の耐火性金属酸化物を含有するもの、に担持したものを含有する。Co含有触媒の好ましい担体は、特にチタニアを含有する。有用な触媒およびその調製方法は公知であり、例示的非限定例は、例えば米国特許第4, 568, 663号、4, 663, 305号、4, 542, 122号、4, 621, 072号および5, 545, 674号に見いだすことができる。

【0014】

概要の項に記載したように、本発明のプロセスに用いるワックス質原料は、ワックス質であり極めてパラフィンのである、 $650-750^{\circ}\text{F}$ に初留点を持ち、少なくとも 1050°F の終点、好ましくは 1050°F を超える(1050°F 以上)終点まで連続的に沸騰し、より好ましくは $T_{90}-T_{10}$ 温度分布が少なくとも 350°F である、純度の高いフィッシャーートロプシュ合成炭化水素類(フィッシャーートロプシュワックスと呼ぶこともある)を含有する。この温度分布は、ワックス質原料の90重量%と10重量%沸点間の温度差を $^{\circ}\text{F}$ で表したもので、ワックス質とは、室温、常圧の標準条件で固化する物質を含むという意味である。温度分布は、好ましくは少なくとも 350°F であるが、より好ましくは少なくとも 400°F であり、さらに好ましくは少なくとも 450°F であり、 350°F から 700°F 以上の範囲にわたってもよい。触媒コバルト成分とチタニア成分の複合体を含有する触媒を用いてスラリーフィッシャーートロプシュプロセスから得られるワックス質原料は、 T_{10} および T_{90} 温度分布が 490°F および 600°F にのぼるものとすることができ、 1050°F 以上の物質が10重量%を超え、あるいは 1050°F 以上の物質が15重量%を超えるとすることができ、ここでそれぞれの初留点および終点は、 $500^{\circ}\text{F}-1245^{\circ}\text{F}$ 、および $350^{\circ}\text{F}-1220^{\circ}\text{F}$ である。これらのサンプルは、共に全沸点範囲に渡り連続的に沸騰する。 350°F という低い沸点は、反応

器からの塔頂蒸気凝縮炭化水素をいくらか反応器から得た炭化水素液炉液へと加えて得られたものである。これらのワックス質原料は共に、初留点が $650-750^{\circ}\text{F}$ で、 1050°F 以上の終点まで連続的に沸騰し、 $T_{90}-T_{10}$ 温度分布が 350°F を超えるという点で、本発明のプロセスに使用するのに適していた。従って両原料とも $650-750^{\circ}\text{F}$ の初留点を持ち 1050°F を超える終点まで連続的に沸騰する炭化水素類を含有していた。これらのワックス質原料は、極めて純度が高く、無視できる量の硫黄および窒素化合物を含有している。硫黄および窒素含量は、 1 wppm 未満であり、酸素として測定する酸素化合物含量は、 500 wppm 未満、オレフィン類は、 $3\text{ 重量}\%$ 未満、芳香族化合物は、 $0.1\text{ 重量}\%$ 未満である。酸素化合物含量が好ましくは 1000 、より好ましくは 500 wppm 未満と低いため、水素異性化触媒の不活化は少ない。

【0015】

本発明は下記の実施例に基づき、さらに一層理解されるであろう。これらの実施例すべてにおいて $T_{90}-T_{10}$ 温度分布は、 350°F を超えた。

【0016】

【実施例】

下記の実施例において、様々な添加剤を含有するA d p a c k A 21重量部を79重量部の基油に加えて、あるいはA d p a c k B 13重量部を87重量部の基油に加えて完全調合潤滑油を得た。A d p a c k Aを用いた潤滑油は、実施例2および3において使用し、A d p a c k Bを用いて得た潤滑油は、実施例6～9において使用した。A d p a c k Aは、その殆どが粘度調整剤とP I B S A-P A M分散剤からなり、さらに有効量の清浄剤、酸化防止剤、Z D D P耐摩耗剤、抗乳化剤および消泡剤を含有するものであった。A d p a c k Bは、P I P S A-P A MおよびP I P S A分散剤、摩耗防止剤、清浄剤、酸化防止剤、摩擦調整剤、抗乳化剤および消泡剤を含有するものであった。

【0017】

実施例1

H_2 および CO をモル比 $2.11\sim 2.16$ の範囲で混合したものを含有する合成ガスをスラリーフィッシャートロプシュ反応器に供給し、 H_2 と CO をチ

タニア担持コバルトレニウム触媒の存在下で反応させて炭化水素類を生成させた。炭化水素類は、ほとんどがこの反応条件のもとで液体であった。反応を $422 \sim 428^{\circ}\text{F}$ 、 $287 \sim 289\text{psig}$ で行いガス原料を $12 \sim 17.5\text{cm/sec}$ の線速度でスラリー中に導入した。炭化水素合成反応のアルファは、 0.9 より大きかった。パラフィン系フィッシャーートロプシュ炭化水素生成物をラフフラッシュに供し沸点 700°F 以上の留分を分離回収し水素異性化のワックス質原料として使用した。パラフィン系フィッシャーートロプシュ炭化水素生成物をラフフラッシュに供し、3つの異なる沸点留分を分離回収した。これらは、(a) $C_5 - 500^{\circ}\text{F}$ 、(b) $500 - 700^{\circ}\text{F}$ および 700°F 以上の留分であり、水素異性化のワックス質原料として使用した。

【0018】

沸点 700°F 以上のワックス質原料を水素と約 50% の転化率（すなわち沸点 700°F 以上のワックス質原料の 50% が沸点 700°F 以下に転化された）で無定型アルミナーシリカ担体（その 13.7 重量%がシリカであり、担体の表面積は $270\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $<30\text{mm}$ の孔隙量は 0.43 に等しい）に含浸させたコバルト、ニッケルおよびモリブデン（ CoO 3.6 重量%、 MoO_3 16.4 重量%、そして NiO 0.66 重量%）からなる触媒の存在下で反応させて低沸点物質（燃料）を得た。水素異性化の条件と収率を $15/5$ 常圧蒸留で得た沸点 650°F 以上および沸点 650°F 以下の留分の量と共に表1に示す。

【0019】

$15/5$ 蒸留から回収した沸点 650°F 以上の留分を、その後高度の減圧下でさらに分留し、 140N ワックス質油を製造した。この 140N ワックス質油をその後溶剤脱ロウし、ワックス質炭化水素類を除去し、油の流動点を約 -18°C （ 0°F ）へと降下させて本発明の基油を生成した。脱ロウ条件を表2に示す。この脱ロウ油の物性と収率、および基油に対する、対応する乾燥ワックス含量を表3に示す。

【0020】

【表1】

水素異性化条件および収率	
沸点700°F以上物質の転化率*、重量%	50
反応器温度、°F	702
空間速度 (v/v/h)	0.45
圧力、psig	1000
水素処理速度、SCF/B	2500
収率 (原料に対する重量%)	
C ₁ -C ₄	2.11
C ₅ -320°F	9.75
320-550°F	17.92
550-700°F	24.63
700°F以上	45.59
15/5複合蒸留、重量%	
IBP-650°F	44.26
650°F以上	55.74

*沸点700°F以上の物質の転化率= [1-(生成物中の沸点700°F以上物質の重量%)/(原料中の沸点700°F以上物質の重量%)] × 100

【0021】

ワックス質原料を、ノーマルパラフィン類とイソパラフィン類の混合物を生成するために、異性化および水素化分解機能を持つ二元機能触媒の存在下で水素と反応させて約50重量%の原料転化率で水素異性化し、燃料として有用な低沸点物質を生成した。つまり沸点が700°F以上のワックス質原料の50重量%を沸点が700°F以下の炭化水素類へと転化した。水素異性化触媒は、無定型アルミナーシリカ担体（その13.7重量%がシリカであり、表面積が270m²/g、<30mmの孔隙量は0.43に等しい）に含浸させたコバルト、ニッケルおよびモリブデン（CoO 3.6重量%、MoO₃ 16.4重量%、およびNiO 0.66重量%）を含有していた。水素異性化条件および収率、15/5常圧蒸留で得られた沸点650°F以上および沸点650°F以下留分の量を表1に示す。

【0022】

沸点650°F以上の留分をさらに高度の減圧下で分留し、粘度140Nの油を生成し、それをさらに溶剤脱ロウして流動点を約-18°C (0°F)へ降下させて、本発明の潤滑油基油を製造した。基油の収率、物性および対応する乾燥ワックス含量を表3に示す。

【0023】

【表2】

脱ロウ条件	
溶剤	MEK/MIBK (50/50)
溶剤/油比	2.4 : 1
フィルター温度、℃	-18
脱ロウ収率、LV%	79.8
乾燥ワックス含量	4.8

【0024】

【表3】

脱ロウ油（基油）物性	
40℃における動粘度、cSt	27.12
100℃における動粘度、cSt	5.51
粘度指数	145
流動点、℃	-19
Noack、重量%	8.6
-20℃におけるCCS粘度、cP	710
沸点700°F以上の水素異性化物に対する収率、LV%	49.3

【0025】

実施例2

3つのSAE 15W-40完全配合油をパネルコーキング堆積テスト (Federal Test Method STD No. 791b) により、その堆積物防止性能を試験した。各油は同じ添加剤パッケージ (上記のAdpack A) を含有していたが、潤滑油基油は様々であった。本発明の基油は、実施例

1に従って調製した溶剤脱ロウした水素異性化物であった。この3つの油は (i) 従来の鉱物油基油 (S150N)、(ii) 合成ポリ α -オレフィン (PAO) および (iii) 本発明の基油 (F-T) であった。このテスト方法は、完成品としての油が比較的短時間高温で金属表面に接触した際にコークスの堆積物を生じる傾向について調べるために用いられる。これは、1時間の間機械的に油 (300g) を300, 320, 338および345℃の板にはねかけて、堆積したコークスの堆積物重量を測定するものである。堆積した重量が少ないほど、油の性能は良好である。結果を下記の表4に示す。これらの結果から本発明の溶剤

脱ロウ基油をベースとした完全配合の油は、従来の基油およびP A O基油をベースとしたものよりも良好な堆積物防止性を示すことがわかる。テストに対する応答が異なることから、本発明の基油の組成が他の二つの基油の組成とは異なることがさらに示されている。

【0026】

【表4】

パネルコーキング堆積テスト結果			
温度℃	コーキング堆積量、mg		
	S 1 5 0 N	P A O	F - T
3 0 0	2 5	2 6	2 8
3 2 0	3 5	6 9	4 5
3 3 8	1 0 1	1 3 5	9 8
3 4 5	1 4 0	2 3 7	1 0 1

【0027】

実施例3

実施例2で使用したのと同じ3つの油を薄膜酸素取り込みテスト（T F O U T）、A S T M Test No. D 4742-88で評価した。このテストは1.5gの油を酸化触媒と水を入れたステンレス反応器に入れ、反応器をシールして90psigの酸素を仕込み、160℃の油浴に入れて100rpmで回転するものである。この反応器を油浴に入れた時から圧力の減少が観察されたときまでに経過する時間を酸化誘導時間と呼ぶ。この数は油の酸化安定性を指示するものであり、この時間が長いほど酸化安定性が高いことが示される。この結果を表5に示すが、従来の基油およびP A O基油に比べ、本発明の基油を含有する潤滑油の酸化安定性が優れていることが示されている。

【0028】

【表5】

T F O U T酸化テスト結果	
基油	酸化誘導時間、分
S 1 5 0 N	4 5
P A O	1 0 5
F - T	1 0 7

【0029】

実施例4

実施例1～3と同様に、この実験においてもワックス質原料を H_2 および CO の混合物（モル比が2.11～2.16の間）を含有する合成ガス原料から形成した。反応は合成ガスの気泡とコバルトおよびレニウムをチタニアに担持したフィッシャーートロプシュ炭化水素合成触媒粒子を炭化水素スラリー液に分散させたものを含有するスラリー中で行った。このスラリー液は、合成反応の生成物である、反応条件において液体である炭化水素を含有するものであった。反応条件は温度 $425^{\circ}F$ 、圧力 290 psig 、ガス供給線速度が $12\sim18\text{ m/sec}$ であった。合成ステップのアルファは0.9を上回った。合成した炭化水素の沸点分布を表6に示す。上記の場合と同様、沸点 $700^{\circ}F$ 以上の留分を分留によって回収し、水素異性化工程用の本発明のワックス質原料とした。

【0030】

【表6】

フィッシャーートロプシュ反応器ワックス質原料の 沸点分布、重量%	
IBP- $500^{\circ}F$	1.0
$500-700^{\circ}F$	28.1
$700^{\circ}F$ 以上	70.9
($1050^{\circ}F$ 以上)	(6.8)

【0031】

実施例5

実施例4に示す沸点 $700^{\circ}F$ 以上のワックス質原料をコバルト(CoO 、3.2重量%)およびモリブデン(MoO_3 、15.2重量%)を無定型アルミナ-シリカコーゲル酸性担体（そのうち15.5重量%がシリカ）に担持した二元機能水素異性化触媒の存在下で水素と反応させて水素異性化した。従って、この水素異性化触媒はこれまでの実施例で使用したものと異なり、ニッケルを含有していない。この触媒は表面積が $266\text{ m}^2/\text{g}$ で孔隙量($P.V._{H_2O}$)が 0.64 mL/g であった。水素異性化条件を表7に示すが、これは下記に定義する原料の沸点 $700^{\circ}F$ 以上留分の50重量%の転化を目的として選択したも

のである。

沸点700°F以上の物質の転化率 = $[1 - (\text{生成物中の沸点700°F以上の物質の重量\%}) / (\text{原料中の沸点700°F以上の物質の重量\%})] \times 100$

【0032】

【表7】

水素異性化反応条件	
温度、°F (°C)	713 (378)
H ₂ 圧力、psig (高純度)	725
H ₂ 処理ガス速度、SCF/B	2500
LHSV、v/v/h	1.1
目的の沸点700°F以上の転化率、重量%	50

【0033】

このように水素異性化を通じて全原料が水素異性化され、沸点700°F以上のワックス質原料の50重量%が700°F以下の沸点を持つ生成物へと転化された。

【0034】

沸点700°F以上の水素異性化物を分留により回収し、70重量%の水素型モルデナイトおよび30重量%の不活性アルミナバインダーを含有する担体に担持したプラチナを含有する脱ロウ触媒の存在下で水素と反応させて触媒脱ロウした。脱ロウ条件を表8に示す。脱ロウ物をHIVAC蒸留により分留し、本発明の所望の粘度の潤滑油基油を得た。基油の物性を表9に示す。

【0035】

【表8】

触媒脱ロウ条件	
温度、°F	480-550
H ₂ 圧力、psig	725
H ₂ 処理ガス速度、SCF/B	2500
LHSV、v/v/h	1.1
目的潤滑油収率、重量%	80

【0036】

【表9】

脱ロウ油物性	
40℃での動粘度、cSt	25.20
100℃での動粘度、cSt	5.22
粘度指数	143
流動点、℃	-16
Noack、重量%	13
-20℃でのCCS粘度、cP	810
収率、沸点700°F以上の水素異性化物に対するLV%	76.4

【0037】

実施例6

実施例3で評価した3つの完全調合油の場合と同様、この実施例においても、基油だけを変えて添加剤パッケージ（上述のA d p a c k B）を加えた3つの完全調合15W-40自動車潤滑油をTFOUTテストによる評価用に調製した。結果を表10に示すが、これから本発明（F-T）の基油をベースとした潤滑油が最も優れた酸化安定性を示すことがわかる。

【0038】

【表10】

TFOUT酸化テスト結果	
基油	酸化誘導時間、分
S150N	45
PAO	106
F-T	109

【0039】

実施例7

この実験においては、4つの完全調合SAE 10W-30自動車潤滑油を全く同じ添加剤パッケージ（上述のA d p a c k B）を用い、ただし使用する基油と各基油とブレンドする添加剤パッケージの使用量とを変えて調製した。すなわち添加剤パッケージを3段階の添加量レベルで使用した。最終調合油の13重量%を占める全添加剤レベル、半処理レベル、および4分の1処理レベルである。処理レベルを減少させたのは、基油の効果を増幅するためであった。S150、PAOおよび本発明の基油（F-T）に加えて水素化分解基油も使用した。こ

の実験に使用した本発明の基油は、実施例6で使用したものと同一であった。これらの潤滑油をTFOUTテストで評価し、結果を表11に示すが、これから本発明の基油の使用により添加剤パッケージによる添加レベルの低い潤滑油に対しても、同様の性能レベルの他の二つの基油に比較し、酸化安定性が大きく向上することがわかった。これは本発明の基油を使用することにより多大の節約ができることを意味している。

【0040】

【表11】

TFOUT酸化テスト結果			
基油	酸化誘導時間、分 添加剤パッケージ添加量、重量%		
	13%	6.5%	3.6%
S150N	60	31	14
PAO	64	36	24
水素化分解油	67	36	20
F-T	67	42	23

【0041】

実施例8

この実験において完全調合SAE 15W-40自動車潤滑油を実施例6の3つの異なる基油に同量の現行ヨーロッパのヘビーデューティ添加剤パッケージ（上記Adpack B）を加えたものを用いて調製した。様々な温度における各油のコールドクランキングシミュレータ（CCS）粘度をASTM D-2602に従い求めた。ASTMエンジン油粘度分類SAE J300により、-15℃における15W油に対しての3500の最大のCCS粘度をセンチポアズ（cP）で得ることができる。この結果を表12に示すが、これからPAOベースの油と本発明（F-T）のものが幾分類似した、規格で求められる以上の性能を持ち、従来の基油をベースとした油よりも優れていることがわかる。

【0042】

【表12】

基油	温度、℃	CCS粘度、cP
S150N、5.2cs @100℃	-14.9	2770
	-22.0	8040
	-24.25	11900
	-24.97	13690
PAO、5.2cs @100℃	-11.8	940
	-15.0	1120
	-20.0	1760
	-25.03	2830
F-T、5.2cs @100℃	-13.0	1050
	-13.7	1170
	-19.6	2060
	-25.02	3850

【0043】

実施例9

この実験は、実施例7と類似のもので、同じ本発明の基油と上記A d p a c k Bを使用した。この実験においては6つのS A E 15W-40完全調合（添加剤パッケージ全部）と部分調合（添加剤パッケージの1/2）自動車潤滑油を薄膜酸素取り込みテスト（T F O U T、A S T Mテスト番号D 4 7 4 2-88）により評価した。各潤滑油には同一の添加剤パッケージが二つの処理レベルで含有されており、使用した基油は様々であった。結果を表13に示すが、ここでも本発明の基油を使用して調合した潤滑油は優れた物性を示した。潤滑油の反応が異なることから、また本発明の基油がP A Oおよび従来の基油とは異なることが示された。

【0044】

【表13】

基油	酸化誘導時間、分	
	添加剤パッケージ全部	添加剤パッケージ半分
S150N	74	32
PAO	143	72
F-T	166	84

【0045】

本発明の実施にあたり、上に記した本発明の範囲および精神から逸脱すること

なく様々な他の実施例および修正例が当業者には明らかであり、たやすく行うことができるものと考えられる。従って、ここに付属の特許請求の範囲は、上記の厳密な記載により制限を受けることなく、あらゆる特徴および本発明の関する分野の当業者によりその等価物として取り扱われるであろう実施形態を含め、本発明に存在するあらゆる特許可能な新規性の特徴を包含すると解釈されるべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No.
PCT/US 99/19534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10M105/04 C10M169/04 C10G65/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10M C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 30306 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 16 July 1998 (1998-07-16) page 2, line 22 -page 3, line 2 page 4, line 11-18 page 6, line 1,2 page 6, line 20-22; claims 1-10	1-10
X	WO 97 14769 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24 April 1997 (1997-04-24) page 5, line 31-33 page 6, line 26-34; claims 1-12; example 8	1-3,7-10
X	WO 97 21788 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 19 June 1997 (1997-06-19) page 2, line 17 -page 3, line 25; claims 1-10; examples 1-9; tables 1-4	11-28
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in contact with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2000

Date of mailing of the international search report

24.03.00

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kazemi, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 99/19534

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 830 723 A (LADEUR P ET AL) 20 August 1974 (1974-08-20) page 3, line 51 -page 6, line 54; example 3 ---	18
A	US 4 059 534 A (MORRO WILLIAM CHARLES ET AL) 22 November 1977 (1977-11-22) the whole document -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 99/19534

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-10

A lubricant comprising an isoparaffinic base stock derived from a waxy, paraffinic, Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbons and an effective amount of at least one lubricant additive.

2. Claims: 11-17

A lubricating oil comprising an isoparaffinic base stock derived from a waxy, paraffinic, Fischer-Tropsch hydrocarbons and an effective amount of at least one lubricating oil additive, wherein said base stock comprises at least 95 wt% non-cyclic isoparaffins having a molecular structure with less than half the branches having two or more carbon atoms and less than 25% of the total number of carbon atoms in the branches.

3. Claims: 18-26

A lubricant comprising an isoparaffinic base stock derived from a waxy, paraffinic hydrocarbon feed and an effective amount of at least one lubricant additive, wherein said base stock is produced by a process comprising hydroisomerizing and dewaxing said waxy feed.

4. Claims: 27,28

A process for making a lubricant by adding an additive to an isoparaffinic base stock with at least 95 wt% non-isocyclic isoparaffins, the base stock being formed by a process comprising (i) reacting H and CO in the presence of a Fischer-Tropsch-catalyst in a slurry to form a waxy paraffinic feed having an initial b.p. of 650-750AF, continuously boiling up an end point of at least 1050AF, and having a T90-T10 temperature difference of at least 350AF, wherein said slurry comprises gas bubbles and FT-catalyst in a slurry liquid which comprises hydrocarbon products of said reaction which are liquid at the reaction conditions and which includes said waxy feed fraction, (ii) hydroisomerizing said waxy feed to form a hydroisomerate having an initial b.p. 650-750AC, (iii) dewaxing said hydroisomerate to reduce its pour point and form a dewaxate, and (iv) fractionating said dewaxate to form two or more fractions of different viscosity, recovering them and using at least one of said fractions as said isoparaffinic base stock

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 99/19534

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9830306 A	16-07-1998	EP 0954365 A	10-11-1999
WO 9714769 A	24-04-1997	AU 4744999 A	04-11-1999
		AU 4745099 A	04-11-1999
		AU 711556 B	14-10-1999
		AU 7395196 A	07-05-1997
		BR 9611080 A	13-07-1999
		CA 2229433 A	24-04-1997
		CN 1197476 A	28-10-1998
		EP 0885275 A	23-12-1998
		JP 11513730 T	24-11-1999
		NO 981712 A	16-04-1998
WO 9721788 A	19-06-1997	AU 1053597 A	03-07-1997
		CA 2237068 A	19-06-1997
		EP 0876446 A	11-11-1998
		NO 982629 A	08-06-1998
US 3830723 A	20-08-1974	NL 7204581 A	09-10-1973
		NL 7217257 A	21-06-1974
		AU 470206 B	04-03-1976
		AU 5411473 A	10-10-1974
		BE 797764 A	04-10-1973
		CA 1003778 A	18-01-1977
		DE 2316882 A	11-10-1973
		DK 140805 B	19-11-1979
		FI 55045 B	31-01-1979
		FR 2179113 A	16-11-1973
		GB 1429494 A	24-03-1976
		IT 983661 B	11-11-1974
		JP 1128210 C	24-12-1982
		JP 49017403 A	15-02-1974
		JP 57017037 B	08-04-1982
		NO 139741 B	22-01-1979
		SE 396614 B	26-09-1977
		ZA 7302338 A	30-01-1974
US 4059534 A	22-11-1977	NONE	

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 N	30:02	C 1 0 N	30:02
	30:04		30:04
	30:06		30:06
	30:10		30:10
	30:12		30:12
	30:18		30:18
	40:00		40:00
	40:04		40:04
	40:08		40:08
	40:12		40:12
	40:25		40:25
	70:00		70:00
(72)発明者	ハビーブ, ジャコブ, ジョセフ		
	アメリカ合衆国, ニュージャージー州		
	07090, ウェストフィールド, イースト		
	デュドリー アベニュー 102		
(72)発明者	ウィッテンブリック, ロバート, ジェイ		
	アメリカ合衆国, テキサス州 77345, キ		
	ングウッド, リバーチェイス トレイル		
	6018		
F ターム(参考)	4H104 BA02 EA21 EB05 EB07 EB08		
	EB09 EB10 EB13 EB15 EB20		
	JA01 LA01 LA02 LA03 LA05		
	LA06 LA09 LA12 PA03 PA05		
	PA07 PA09 PA41		

A